

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GESSICA DIAS BAZZI

ESTUDO DE REVESTIMENTOS A BASE DE LIGAS Fe-Al

CURITIBA

2008

GESSICA DIAS BAZZI

ESTUDO DE REVESTIMENTOS A BASE DE LIGAS Fe-Al

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira.

CURITIBA

2008

Bazzi, Gessica Dias

Estudo de revestimentos a base de ligas Fe-Al / Gessica Dias Bazzi. – Curitiba, 2008.

95 f.: il., tab., grafs.

Impresso.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira

1. Compostos intermetálicos - Revestimentos. 2. Ligas de alumínio.
3. Ligas de ferro. I. D'Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 620.1893

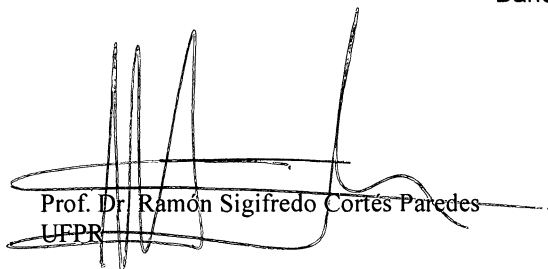
TERMO DE APROVAÇÃO

GESSICA DIAS BAZZI

ESTUDO DE REVESTIMENTOS A BASE DE LIGAS DE FE-AL

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes
UFPR



Prof. Dr. Helio Goldestein
USP



Prof. Dr. Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 12 de setembro de 2008.

DEDICATÓRIA

Certa vez quando passávamos em frente ao prédio da Universidade Estadual de Ponta Grossa, minha mãe me falou: “Um dia filha, você vai estudar aqui!” – olhei para as colunas imponentes da entrada e para as azaléias floridas no jardim em meio as quais alguns maltrapilhos meninos de rua brincavam, pensei - “ Eu hein?! Eu não vou estudar numa escola cheia de meninos de rua!” – e do alto da sabedoria dos meus 5 anos, preferi o silêncio.

Quando aos 6 anos aprendi a ler não faltou incentivo por parte da minha mãe para que eu lesse tudo, e esse tudo a colocou em situações constrangedoras, quando certa vez li uma palavra de baixo calão numa pichação e perguntei o que era, a resposta foi que eu era ainda muito jovem pra saber, e que quando eu fosse mais velha ela me diria. Comecei então a falar para todo mundo que “ @\$%&*# “ era uma palavra muito feia, e que quando eu crescesse, minha mãe me contaria o que ela significava.

Ela me mandava ao quintal buscar “ uma dúzia de cebolinhas verdes”, e eu achava que era importante para a receita trazer o número exato, porque minha mãe sempre conferia, com isso aprendi os numerais e também adquiri a mania de até hoje, contar quantas cebolinhas verdes vou colocar na comida.

Quando entrei na universidade não tinha mais medo dos meninos de rua, mas das disciplinas que me pareciam impossíveis, e quando pela primeira vez na vida fiquei para exame e caí na choradeira, minha mãe me disse firme: “ Você consegue, você sempre conseguiu, agora não é hora de fraquejar.”

Quando a dissertação de mestrado parecia ter vontade própria e eu não encontrava maneira de convencê-la que precisava ser escrita, liguei chorando pra minha mãe, e ela me disse com a mesma certeza de anos atrás: “ Você consegue, você sempre conseguiu, agora não é hora de fraquejar.”

E é por isso que dedico esta conquista à você mãe, que sempre confiou mais na minha capacidade do que eu mesma, que sempre apostou em mim, sempre foi um porto seguro, e a maior incentivadora.

E pode se preparar, porque no doutorado com certeza vou te ligar chorando só pra ouvir você dizer que eu consigo.

AMO VOCÊ!

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira, pela oportunidade, e pela criteriosa orientação.

Aos colegas do LAMATS, Edson e Douglas, por todas as deposições.

À Joceli pela ajuda na utilização dos equipamentos do laboratório.

Ao Prof.^o Irineu Mazzaro pela paciência e orientação preciosa nas Análises de Difração de Raios X.

À Alba pelas análises em microscopia eletrônica de varredura.

À Verônica e à Karin pelas inúmeras discussões, preparação de ataques químicos, trocas de experiências, alguns cafezinhos e palpites

À Ana Paula e Angela, pelo bom humor, incentivo, ajuda e pela amizade.

Ao Márcio, pela paciência nas minhas inúmeras trapalhadas com datas, prazos, matrículas, requisições , etc...

Ao meu marido Tarek, amor da minha vida, que aceitou ser platéia dos meus ensaios de apresentações de trabalhos “incorporando” o personagem inclusive na hora de fazer perguntas.

Aos colegas da iniciação científica e da pós-graduação que se solidarizaram a mim nos momentos mais difíceis as vezes mesmo sem perceber que com aquela brincadeira descompromissada, a palavra de apoio veio na hora exata de fazer toda a diferença.

A todos os funcionários que de alguma forma contribuíram nesta caminhada.

À “Vó Nelcy” pelas velinhas e orações para o meu anjo de guarda iluminar meus caminhos.

À minha família, pelo apoio incondicional, e por demonstrarem sentir tanto orgulho a cada etapa vencida.

Aos meus pais. que sempre estiveram presentes em toda a minha formação, vibrando com cada conquista minha, quando eles são a real motivação de todas elas: é por vocês que vim até aqui e é por vocês que eu sigo em frente.

Ao CNPq e à CAPES que em diferentes períodos apoiaram financeiramente este estudo.

Muito Obrigada!

EPIÍGRAFE

“Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece, para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver”.

Almir Klink

RESUMO

O crescente interesse pelo estudo dos intermetálicos vem de diversos motivos decorrentes do seu comportamento estável à altas temperaturas, que se soma à sua estabilidade química, atrativos que os tornam materiais muito competitivos para aplicações em temperaturas elevadas. Entre as ligas intermetálicas mais estudadas estão as ligas a base de Fe-Al, que oferecem excelente resistência à corrosão e à sulfatação, sem contar que elas mantêm suas características em temperaturas mais elevadas (seu ordenamento é mantido muitas vezes até a temperatura de fusão) que as superligas utilizadas comercialmente. Avanços tecnológicos permitiram ultrapassar dificuldades de processamento dos intermetálicos a base de alumínio, mas ainda assim seu manuseio à temperatura ambiente é limitado, devido à baixa tenacidade característica que apresenta nessas condições. Este trabalho propõe o desenvolvimento de aluminetos de ferro como revestimentos processados pela técnica PTA, Plasma Transferred Arc (Plasma por Arco transferido) utilizando misturas de pós elementares de Fe e de Al. Pretende-se assim contornar dificuldades de manuseio de componentes fundidos com as ligas intermetálicas de Fe-Al. Estudou-se também o efeito da composição química do substrato e da presença de cromo, nióbio e carbeto de tungstênio nas misturas depositadas. Os revestimentos foram avaliados quanto à sua estabilidade à exposição em temperaturas de 400°C e 600°C. Resultados mostraram que há desenvolvimento de fases intermetálicas, FeAl e Fe₃Al, nos revestimentos e que a escolha do substrato deve ser criteriosa, pois sua composição química altera as propriedades dos revestimentos, apesar de não ter sido observado o comprometimento do desenvolvimento dos intermetálicos. A adição de elementos de liga ou carbetos às misturas de pós depositadas altera as características dos revestimentos. A exposição à temperatura por até 12h mostrou que os revestimentos com melhor estabilidade foram aqueles processados com misturas de pós de Fe e de Al sem elementos de liga ou carbetos.

Palavras-chave: Intermetálicos. Aluminetos de Ferro. Revestimentos Soldados. PTA.

ABSTRACT

The growing interest in the study of intermetallic comes from a variety of reasons arising from its conduct stable at high temperatures, which adds to their chemical stability, attractive materials that make them very competitive for applications at elevated temperatures. Among the intermetallic alloys are the most studied based alloys, Fe-Al, which offer excellent resistance to corrosion and sulfation, but also that they maintain their characteristics at higher temperatures (your order is often to the melting temperature) the superalloys used commercially. Technological advances have enabled to overcome processing difficulties of intermetallic aluminum-based, yet its handling at room temperature is limited due to the low tenacity characteristic features in these conditions. This paper proposes the development of iron aluminides coatings as processed by the Plasma Transferred Arc technique, PTA, using powder mixtures of elemental Fe and Al. The aim is to overcome difficulties in handling of cast components with the intermetallic alloys of Fe-Al. Was also studied the effect of the chemical composition of the substrate and the presence of chromium, niobium and tungsten carbide deposited in the mixture. The coatings were evaluated for their stability to exposure to temperatures of 400 ° C and 600 ° C. Results showed that there is development of intermetallic phases, FeAl and Fe₃Al, coatings and the choice of substrate should be careful, because its chemical composition changes the properties of coatings, although it has not been observed impaired development of the intermetallic. The addition of alloying elements or mixtures of carbides deposited after changes the characteristics of the coatings. Exposure to temperature for up to 12h showed that the coatings with improved stability were those processed powder mixtures of Fe and Al free alloys or carbides.

Key-words: Intermetallics. Iron Aluminides. Welded Coatings. PTA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.1 - ESTRUTURA CRISTALINA ORDENADA (D03)..... | 17 |
| FIGURA 2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA ORDENADA TIPO L12 (A), E TIPO B2(B). | 18 |
| FIGURA 2.3 – DIAGRAMA DE FASES Fe-Al [ASM HANDBOOK - 1999] | 19 |
| FIGURA 2.4 – PROCESSO PTA, FUNCIONAMENTO. | 26 |
| FIGURA 2.5 - INFLUÊNCIA DO GRADIENTE TÉRMICO NA MORFOLOGIA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO | 31 |
| FIGURA 3.1 - PREPARO DAS MISTURAS PARA DEPOSIÇÃO | 33 |
| FIGURA 3.2 - PREPARO METALOGRAFICO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X, MICROSCOPIA E MICRODUREZA VICKERS. | 39 |
| FIGURA 3.3 – PROCEDIMENTO DE MICROSCOPIA ÓTICA. | 40 |
| FIGURA 3.4 – FUNCIONAMENTO DO MEV [MALISKA, A.M. ;2003] | 41 |
| FIGURA 3.5 – EQUIPAMENTO PARA ANÁLISE DE MICRODUREZA VICKERS | 43 |
| FIGURA 3.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X E EQUAÇÃO DE BRAGG..... | 45 |
| FIGURA 3.7 – POSICIONAMENTO AMOSTRA PARA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIOS X. | 45 |
| FIGURA 3.8 - REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO UTILIZADO PARA CÁLCULO DE DILUIÇÃO. | 46 |
| FIGURA 3.9 – AMOSTRAGEM PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA. | 47 |
| FIGURA 3.10 – FLUXOGRAMA DO TESTE DE ESTABILIDADE TÉRMICA | 48 |
| FIGURA 4.1 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO SUBSTRATO SAE 1020 EM TELA DE PROGRAMA UTILIZADO PARA IDENTIFICAÇÃO DAS FASES (XRD 7000)..... | 49 |
| FIGURA 4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA MISTURA DE 5 E 15% EM PESO DE AL EM Fe..... | 51 |
| FIGURA 4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM REVESTIMENTO COM 5% EM PESO DE AL EM SUBSTRATO AISI 1020 | 53 |
| FIGURA 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA AMOSTRA COM 15% EM PESO DE AL EM FE EM SUBSTRATO 1020..... | 54 |
| FIGURA 4.5 – ASPECTO DE REVESTIMENTO A BASE DE FE-AL EM AISI 1020 OBTIDO POR PTA, (COMUM A TODOS OS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS, INDEPENDENTE DO SUBSTRATO) | 55 |
| FIGURA 4.6 – EFEITO DO SUBSTRATO NA DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS A BASE Fe-Al..... | 56 |
| FIGURA 4.7 - INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA MORFOLOGIA E NA COMPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS A BASE DE FE-AL. | 58 |
| FIGURA 4.8 - MICRODUREZA VICKERS PARA REVESTIMENTOS ORIUNDOS DA MISTURA DE 15% EM PESO DE AL EM FE PARA DIFERENTES SUBSTRATOS. | 59 |
| FIGURA 4.9 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO GERADOS À PARTIR DA MISTURA 15% EM PESO DE AL EM FE EM SUBSTRATO AISI 304 | 61 |
| FIGURA 4.10 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO ORIUNDO DA MISTURA DE 15% EM PESO DE AL EM FE EM SUBSTRATO AISI 316..... | 62 |
| FIGURA 4.11 - DILUIÇÃO PARA REVESTIMENTO FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM SUBSTRATO DE AISI 1020 | 63 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.12 - MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS À BASE DE FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM SUBSTRATO AISI 304 | 65 |
| FIGURA 4.13 – ANÁLISE DE EDS NO PRECIPITADO, MATRIZ E CONTO DOS GRÃOS DE REVESTIMENTOS FEAL EM SUBSTRATO AISI 304. | 66 |
| FIGURA - 4.14 REVESTIMENTOS A BASE DE FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA. a) FE-AL; b) FE-AL + CR; c) FE-AL + NB e d) FE-AL + CR + NB EM SUBSTRATO AISI 304. | 67 |
| FIGURA - 4.15 MORFOLOGIA DOS PRECIPITADOS EM REVESTIMENTOS A BASE DE FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM SUBSTRATO AISI 304..... | 68 |
| FIGURA 4.16. – INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO AISI 304. | 69 |
| FIGURA 4.17 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL EM FE EM SUBSTRATO AISI 304.... | 70 |
| FIGURA 4.18 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL 10% DE Cr EM FE EM SUBSTRATO AISI 304..... | 71 |
| FIGURA 4.19 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL E 0,5% DE NB EM FE EM SUBSTRATO AISI 304..... | 72 |
| FIGURA 4.20 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL E 0,5% DE NB EM FE EM SUBSTRATO AISI 304..... | 73 |
| FIGURA 4.21 DILUIÇÃO DO REVESTIMENTO CONTENDO WC-7CO COMPARADO AO REVESTIMENTO FE-AL EM SUBSTRATO DE AISI 304 | 74 |
| FIGURA 4.22 – MICRODUREZA DO REVESTIMENTO A BASE DE FE-AL REFORÇADO COM WC-7CO, COMPARADO AO REVESTIMENTO A BASE DE FE-AL SOMENTE EM SUBSTRATO AISI 304..... | 75 |
| FIGURA 4.23 – INFLUÊNCIA DO WC-7CO NA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO AISI 304. | 76 |
| FIGURA 4.24 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL E 20% DE WC-7CO EM FE –AL EM SUBSTRATO AISI 304..... | 77 |
| FIGURA 4.25- GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE | 78 |
| FIGURA 4.26 – ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL EM SUBSTRATO AISI 304 A 400°C E A 600°C | 79 |
| FIGURA 4.27 – MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FEAL EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C | 80 |
| FIGURA 4.28– ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL-CR EM SUBSTRATO AISI 304 A 400°C E A 600°C | 81 |
| FIGURA 4.29 – MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FE-A-CR EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C | 82 |
| FIGURA 4.30 ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL-NB EM SUBSTRATO AISI 304 A 400°C E A 600°C | 83 |
| FIGURA 4.31– MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FEALNB EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C | 84 |
| FIGURA 4.32- ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL-WCCO EM SUBSTRATO AISI 304..... | 85 |
| FIGURA 4.33 - MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FE-AL-WCCO EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 2.1 - Fases presentes - Diagrama Fe-Al | 20 |
| TABELA 2.2 - Intermetálicos: suas estruturas e propriedades relacionadas..... | 21 |
| TABELA 2.3 - Intermetálicos: atributos e temperaturas de trabalho | 22 |
| TABELA 3.1 - Parâmetros de processamento PTA | 33 |
| TABELA 3.2 - Composições a base de Fe-Al para avaliação de formação de fases intermetálicas | 35 |
| TABELA 3.3 - Composições a base de Fe ₁₅ Al com adição de elementos de liga e reforçadas com carbetos de tungstênio ao cobalto | 37 |
| TABELA 3.4 - Valores de Microdureza dos aluminetos de ferro | 44 |

LISTA DE ABREVIATURAS

PTA – Plasma Transferred Arc – Plasma por Arco Transferido.

CFC – Cúbica de Face Centrada

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

ASM - American Society for Metals – Sociedade Americana de Metais

AISI – American Iron and Steel Institute – Instituto Americano de Ferro e Aço

TIG – Tungsten Inert Gas – Tungstênio Gás Inerte

MIG – Metal Inert Gas – Metal Gás Inerte

MAG – Metal Active Gas – Metal Gás Ativo.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS –Energy Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia de Energia Dispersiva.

WDS – Wave Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia de Onda Dispersiva.

HV – Hardness Vickers – Dureza Vickers

PFZ – Precipitate Free Zone – Zona Livre de Precipitados.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 | INTERMETÁLICOS ORDENADOS | 17 |
| 2.2 | ALUMINETOS DE FERRO | 19 |
| 2.2.1 | Ligas de FeAl | 24 |
| 2.2.2 | Ligas de Fe ₃ Al | 24 |
| 2.2.3 | Aplicações de revestimentos de aluminetos de ferro | 24 |
| 2.3 | PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR PTA | 25 |
| 2.4 | SOLIDIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS SOLDADOS | 28 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 3.1 | PREPARO METALOGRÁFICO | 36 |
| 3.2 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) | 40 |
| 3.3 | MICRODUREZA VICKERS | 42 |
| 3.4 | ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 44 |
| 3.5 | DILUIÇÃO | 46 |
| 3.6 | ESTABILIDADE TÉRMICA | 47 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 4.1 | ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA MISTURA | 49 |
| 4.2 | EFEITO DO SUBSTRATO | 54 |
| 4.2.1 | Aspecto superficial | 55 |
| 4.2.2 | Diluição | 56 |
| 4.2.3 | Microestrutura | 57 |
| 4.3 | ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA | 62 |
| 4.3.1 | Características dos revestimentos | 62 |
| 4.3.2 | Adição de Cr, Nb e Cr+Nb | 63 |
| 4.3.3 | Adição de WCCo | 73 |
| 4.4 | ESTABILIDADE TÉRMICA | 78 |
| 4.4.1 | Características do revestimento | 79 |
| 5 | CONCLUSÃO | 86 |

| | | |
|----------|--------------------------------|-----------|
| 6 | TRABALHOS FUTUROS | 87 |
| | REFERÊNCIAS | 88 |
| | BIBLIOGRAFIA | 93 |

1 INTRODUÇÃO

Compostos intermetálicos compõem uma classe de materiais que consiste em ligas de fases ordenadas entre dois ou mais elementos metálicos onde as diferentes espécies atômicas ocupam sítios específicos na rede cristalina.

[Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, 1997]

Intermetálicos diferem das ligas convencionais porque geralmente possuem estruturas cristalinas ordenadas à temperatura ambiente e as conservam muitas vezes até a sua temperatura de fusão. Os compostos intermetálicos formam em sua composição estruturas cristalinas de proporções estequiométricas. Têm características de materiais metálicos e cerâmicos, e suas propriedades mecânicas são intermediárias entre os metais, que são geralmente mais macios e dúcteis, e cerâmicos, que são geralmente mais duros e frágeis. Nos materiais cerâmicos há predominância de ligações covalentes e iônicas, o que não ocorre nos materiais metálicos, cujas ligações atômicas são chamadas ligações metálicas. Os intermetálicos contêm ligações metálicas e covalentes, dependendo das espécies metálicas que os constituem. Por causa da sua posição intermediária entre as propriedades características de materiais metálicos e de cerâmicos, as propriedades dos intermetálicos podem ser fortemente influenciadas por pequenas mudanças no sistema.

[Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, 1997]

Ligas de intermetálicos ordenados baseados em aluminetos e silicetos constituem uma classe de materiais que têm propriedades únicas para aplicações estruturais em temperaturas elevadas e meios agressivos. Suas propriedades atrativas incluem: resistência à oxidação e à corrosão, densidade relativamente baixa e alto ponto de fusão. [LIU, C.T., et al, 1997][ABHIK, N.C. et al 2007].

O estudo dos intermetálicos tem sido focado em alguns aluminetos como TiAl , Ti_3Al , NiAl , Ni_3Al , FeAl , Fe_3Al . [GOODWIN, F.E., 2002.]. Estes aluminetos possuem muitos atributos que os fazem atrativos para aplicações estruturais. Contém alumínio suficiente para formar filmes finos, densos, compactos e aderentes de Al_2O_3 , têm baixa densidade, pontos de fusão relativamente altos e boa resistência mecânica às altas temperaturas. [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

A temperatura de fusão dos aluminetos de Fe está entre 1200 a 1400°C, o

que possibilita sua aplicação em temperaturas de serviço em torno de 1000°C, como: elementos de sistemas de fusão de sais, sistemas de exaustão automotivos, trocadores de calor, recipientes de conversão catalítica, sistemas de produção química, sistemas de conversão de carvão mineral, etc.

[ZHANG, K. ; BATTISTON, L; 2002].

Muitos intermetálicos, entretanto, exibem fratura frágil e baixa ductilidade à temperatura ambiente, e seu uso como material de engenharia é restrito em muitos casos pela sua baixa resistência à fratura, o que limita seus processos de fabricação.[Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, 1997].

A busca por novos materiais estruturais para aplicação em altas temperaturas estimulou o interesse pelos intermetálicos ordenados, principalmente nos aluminetos à base de níquel (NiAl e Ni₃Al), titânio (TiAl e Ti₃Al) e ferro (FeAl e Fe₃Al). Estes aluminetos possuem atributos que os fazem atrativos para aplicações estruturais em alta temperatura. [Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, 1997]

As propriedades interessantes dos aluminetos de ferro são sua elevada resistência à oxidação e à corrosão à altas temperaturas devido à formação de uma camada protetora de Al₂O₃, muito aderente.[ADEVA, P. 1999]

O objetivo deste estudo é processar revestimentos à base de Fe-Al pelo processo de deposição por Plasma por Arco Transferido (PTA) visando o desenvolvimento de aluminetos de ferro in situ, isto é, durante a deposição. Para tanto, misturas de pós de Fe e de Al foram depositados sobre diferentes aços e o efeito de elementos de liga nas características dos revestimentos foram analisados.

Atendendo ao potencial de utilização à temperatura de até 1000°C o trabalho avalia também a estabilidade dos revestimentos a 400°C e 600°C, inspiradas na indústria de galvanização de chapas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTERMETÁLICOS ORDENADOS

Os materiais intermetálicos são fases ou compostos com relações atômicas inteiras e bem definidas, com um intervalo muito limitado de composições possíveis.[ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]. Possuem uma estrutura cristalográfica com ordenamento de longo alcance, isto é, as espécies atômicas ocupam posições específicas na estrutura cristalina, e este ordenamento em alguns compostos, podem manter-se até bem próximo à temperatura de fusão e em outros pode desordenar-se a uma temperatura característica mais baixa. Esta estrutura ordenada, exemplificada na figura 2.1 por uma estrutura ordenada tipo D03, faz com que os coeficientes de autodifusão sejam menores que em uma liga com solução sólida desordenada, proporcionando-lhes uma maior estabilidade estrutural à altas temperaturas e boa resistência à fluência. [ADEVA, P.,1999]

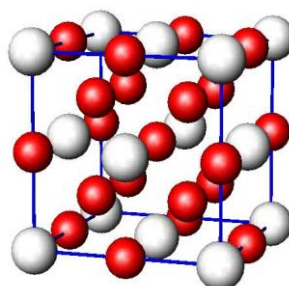


FIGURA 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA ORDENADA (D03).

FONTE:[http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure.html] online em 08-02-2008]

Além disso, alguns destes intermetálicos combinam propriedades como baixa densidade, elevada resistência mecânica à altas temperaturas e boa resistência à oxidação. Os principais inconvenientes são a escassa ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente. A fragilidade das propriedades mecânicas à temperatura ambiente se explica pelas estruturas de superdiscordâncias complexas que impedem o deslizamento mediante diferentes processos. [ADEVA, P. , 1999]

Na literatura são encontrados estudos científicos mais fortemente focados no desenvolvimento de aluminetos de estrutura tipo L12 (figura 2.2 a) que deriva da estrutura cúbica de face centrada (CFC) seguidos pelos estudos focados na estrutura B2 (figura 2.2 b) que deriva da estrutura cúbica de corpo centrado CCC. [ADEVA, P., 1999]

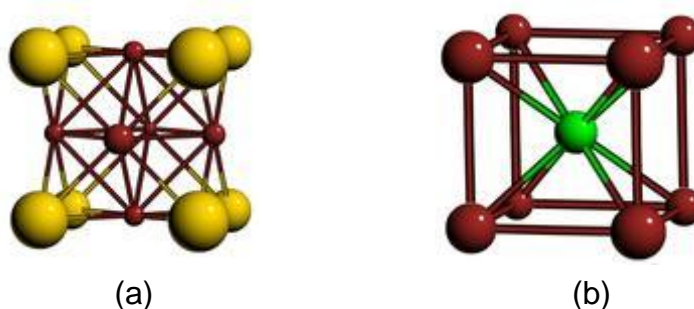


FIGURA 2.2 – ESTRUTURA CRISTALINA ORDENADA TIPO L12 (A), E TIPO B2(B).
 FONTE: [http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure.html] ONLINE EM 08-02-2008

A razão do interesse no desenvolvimento dessas estruturas cristalinas é simples e se deve ao fato que estas estruturas são semelhantes às das superligas utilizadas em aplicações de alta temperatura de trabalho (CCC e CFC), além de serem as estruturas estáveis das fases intermetálicas NiAl e Ni₃Al, que vêm sendo utilizados em revestimentos de componentes para trabalho em altas temperaturas desde 1950. [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

Um dos objetivos deste trabalho é estudar materiais alternativos de bom desempenho para substituição das superligas de níquel e aços inoxidáveis atualmente utilizadas em ambientes agressivos e de alta temperatura de trabalho, pois os aluminetos de ferro em particular, têm baixo custo de produção, excelente resistência à oxidação à alta temperatura, e densidade mais baixa quando comparados às superligas e aços inoxidáveis .[RISANTI, D.D.; SAUTHOFF, G; 2005][TOTEMEIER, T.C.; WRIGHT, N.; SWANKW, D.; 2004].

Estas investigações têm sido impulsionadas pela crescente necessidade da indústria aeroespacial dispor de materiais alternativos às superligas de Ni, que são atualmente utilizadas. Estas ligas são normalmente processadas por processos termo-mecânicos. Essas técnicas requerem o uso de equipamentos

pesados, como moldes e ferramentas, e são sempre associados com múltiplas etapas de processamento até o produto final. [ZHAO, W.; LIU, L.; 2006.].

Os materiais alternativos buscados devem, além de ser mais leves, serem mais resistentes à temperaturas de trabalho superiores, e ainda é desejável ter um menor custo associado à fabricação.

2.2 ALUMINETOS DE FERRO

A busca por novos materiais estruturais resistentes à alta temperatura estimulou o interesse nos intermetálicos ordenados; entre eles nos aluminetos de Ferro (FeAl e Fe_3Al).

Conforme o diagrama Fe-Al na figura 2.3 formam-se 5 tipos de fases intermetálicas estáveis: Fe_3Al , FeAl, FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 , que são detalhadas na tabela 2.1 subsequente.

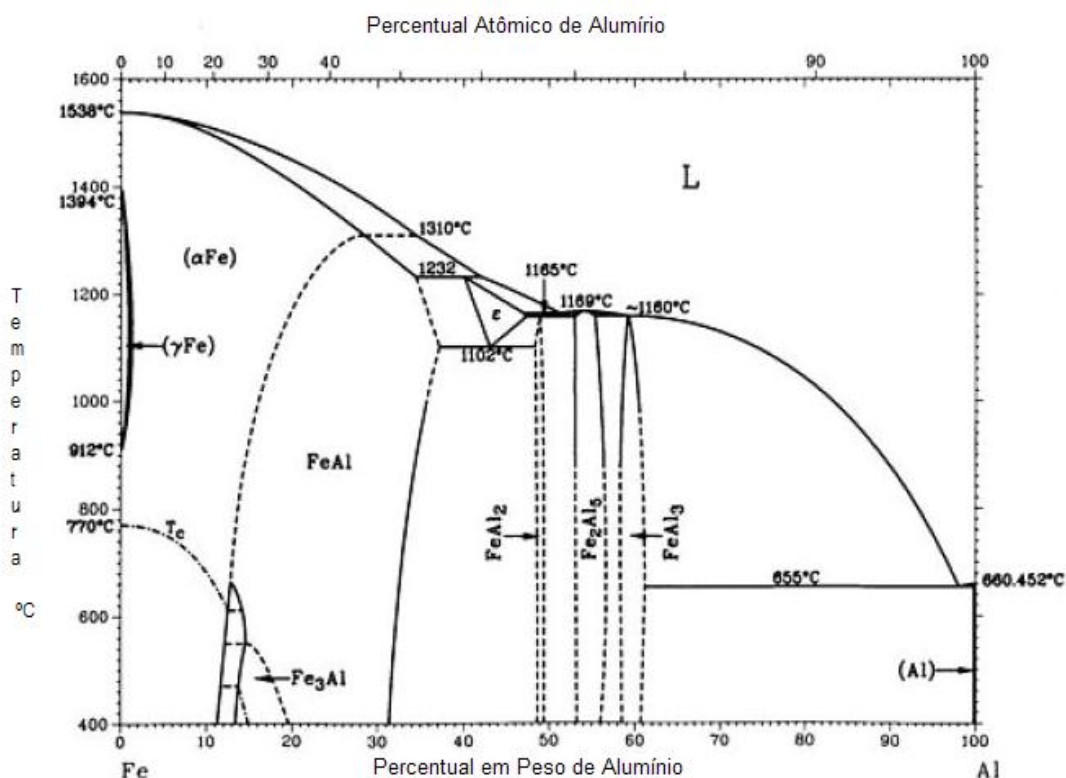


FIGURA 2.3 – DIAGRAMA DE FASES Fe-Al [ASM HANDBOOK - 1999]

TABELA 2.1 – FASES PRESENTES – DIAGRAMA Fe-Al

| Fase | % Al (peso) | Símbolo Pearson | Grupo Espacial |
|--|--------------|-----------------|--------------------|
| α Fe | 0 ~ 28 | cI2 | Im3m |
| γ Fe | 0 ~ 0,6 | cF4 | Fm3m |
| FeAl | 12,8~37 | cP8 | Pm3m |
| Fe ₃ Al | 13~20 | cF16 | Fm3m |
| ϵ | 40~47 | cI 16 (?) | --- |
| FeAl ₂ (ξ) | 48~49,4 | aP18 | P1 |
| Fe ₂ Al ₅ (η) | 53~57 | oC(?) | Cmcm |
| FeAl ₃ (θ) | 58,5~61,3 | mC102 | C2/m |
| Al | 100 | cF4 | Fm3m |
| Fases Meta-Estáveis | | | |
| Fe ₂ Al ₉ | 68,5 | mP22 | P2 ₁ /c |
| FeAl ₆ | 74,3 | oC28 | Cmc2 ₁ |

A aplicação de revestimentos baseados nas fases FeAl₂, Fe₂Al₅ e FeAl₃ para construção de componentes estruturais é problemática em função da fragilidade causada pelo maior teor de Al. Por isso, o estudo destes aluminetos é focado nas fases ricas em ferro, FeAl e Fe₃Al, que são mais utilizados devido à boa resistência à corrosão e às propriedades mecânicas. O crescimento preferencial destas fases aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão.

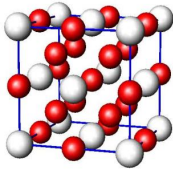
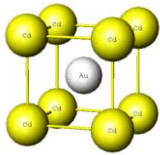
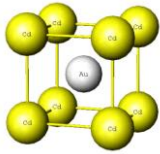
Os aluminetos de ferro são um tipo de intermetálicos considerados como promissores para utilização em escala industrial, para aplicações estruturais onde se requer boa relação entre resistência mecânica e massa, além de resistência à oxidação em elevadas temperaturas. [ADEVA, P., 1999]

Portanto, os estudos destes aluminetos são focados nas fases ricas em ferro.

Porém, à temperatura ambiente tampouco podem competir, pelo menos por enquanto, com as superligas utilizadas em componentes estruturais, devido a limitação que representa sua baixa resistência à fluência na temperatura ambiente. [Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, 1997].

Na tabela 2.2 observa-se que para os aluminetos a base de Fe-Al a temperatura crítica de ordenamento é igual a temperatura de fusão. O Fe₃Al perde o ordenamento em temperaturas um tanto mais baixas e passa por duas estruturas ordenadas (DO3 e B2) antes de perder seu ordenamento cristalino.

TABELA 2.2– INTERMETÁLICOS: SUAS ESTRUTURAS E PROPRIEDADES RELACIONADAS.

| <i>Liga</i> | <i>Estrutura Cristalina</i> | <i>Temp. de ord.cristalino (°C)</i> | <i>Temp.de fusão (°C)</i> | <i>Densidade g/cm3</i> | <i>Mod.de Young (GPa)</i> |
|--------------------|---|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|
| Fe ₃ Al | D0 ₃ CCC | 540 | 1540 | 6,72 | 141 |
| |  | | | | |
| Fe ₃ Al | B2 CCC | 760 | 1540 | ... | ... |
| |  | | | | |
| FeAl | B2 CCC | 1250 | 1250 | 5,56 | 261 |
| |  | | | | |

FONTES: [ASM HANDBOOK, STRUCTURAL INTERMETALLICS, 1993]

[http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure.html] ONLINE EM 05-01-2008]

Elementos adicionais podem ser incorporados à liga sem que isto cause a perda da estrutura ordenada. Em muitos casos, os compostos intermetálicos podem ser usados como base de desenvolvimento para ligas que precisem ter suas propriedades otimizadas ou específicas para determinadas aplicações. [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

Os aluminetos de ferro formam estruturas cristalinas ordenadas CCC (cúbica de corpo centrado) na faixa de composição de 25 a 50% em peso de Al. O alumineto Fe₃Al existe na estrutura cristalina D0₃ em temperaturas acima de 540°C e na estrutura B2 entre 540 e 760°C, acima de 760°C ele adquire uma estrutura desordenada . [PALM, M. 2005]

A temperatura de transição D0₃ → B2 diminui, e a temperatura de ordenamento B2 aumenta com o aumento da concentração de alumínio acima de 25% em peso de Al. Somente a estrutura B2 é estável em níveis superiores a

36% em peso de Al, e a região monofásica se estende até aproximadamente 50% em peso de Al (FeAl).[PALM, M. 2005] [BAKER, I. et Al 1995]

Na tabela 2.3 os atributos das ligas intermetálicas são relacionadas com a temperatura de trabalho:

TABELA 2.3 - INTERMETÁLICOS: ATRIBUTOS E TEMPERATURAS DE TRABALHO

| Liga | Atributos | Temperatura máxima °C | |
|--------------------|---|-----------------------------------|--------------------|
| | | Limite resistência mecânica | Limite Corrosão |
| Fe ₃ Al | Resistência à oxidação e a sulfatação | 600 | 1100 |
| FeAl | Resistência à oxidação, sulfatação, carburização e banho de sal | 800 | 1200 |

FONTE [ASM HANDBOOK, STRUCTURAL INTERMETALLICS, 1993]

Os aluminetos de ferro apresentam, como outros intermetálicos ordenados, fragilização à temperatura ambiente. A maior causa da fragilidade dos aluminetos de ferro à temperatura ambiente só foi recentemente identificada. [PALM, M. 2005]

A fragilização envolve uma reação entre o vapor d água do ar com elementos reativos (como alumínio por exemplo) nos intermetálicos para formar hidrogênio atômico, que penetra no metal e causa à fratura prematura.

A fragilização esperada envolve a reação química abaixo na superfície do metal.



A reação do vapor d água com os átomos de alumínio resultam na formação de átomos de hidrogênio que penetram no metal e favorecem a propagação das trincas. O fato que a resistência aos esforços mecânicos é influenciada pela ductilidade que por sua vez é dependente no meio, é consistente com os mecanismos de fragilização por hidrogênio observada em outros intermetálicos ordenados.

As propriedades mecânicas intrínsecas dos materiais não são influenciadas pelas condições do ambiente de trabalho, mas seu desempenho sim. Nos intermetálicos, assim como em outros materiais, a resistência à esforços mecânicos está diretamente relacionada com a ductilidade, e esta é influenciada pelo meio, uma vez que a presença de umidade interage com os elementos reativos da superfície, formando hidrogênio que penetra no metal causando a formação de trincas e facilitando sua propagação. Esta hipótese foi testada [ASM International, Structural Intermetallics 2001] expondo os aluminetos de Fe em atmosfera isenta de umidade e em atmosfera úmida. Os aluminetos apresentaram uma ductilidade de 17,6%, contra o máximo de 4% encontrados nos testes em atmosfera úmida. Isto fundamenta a afirmação de que o vapor d água encontrado no ar é o agente fragilizante destes materiais.[ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993] [BANOVIC, S.W; et al 1999]

Porém o desenvolvimento de ligas tem superado o da fragilidade dos intermetálicos ordenados com adições de elementos de liga e controle de parâmetros de processamento. O sucesso deste esforço tem inspirado paralelamente outros trabalhos apontando para o aumento da resistência ao cisalhamento. Os resultados têm conduzido o desenvolvimento de um número atrativo de ligas intermetálicas com ganhos em ductilidade e resistência ao cisalhamento. [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

Em adição à excelente resistência à corrosão já comentada, os aluminetos de ferro oferecem um baixo custo de obtenção e a conservação de elementos estratégicos. Intermetálicos Fe-Al vêm sendo utilizados em diferentes aplicações, como por exemplo: sistemas de exaustão de gases em automóveis, turbinas, trocadores de calor , além de diversos componentes das indústrias químicas e petroquímicas. Nas duas últimas, estas ligas têm despertado interesse em função da excelente resistência à corrosão por oxidação e por compostos de enxofre.[ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

2.2.1 Ligas de FeAl

O FeAl é um composto de estrutura B2 que é estável em temperatura ambiente em uma faixa de composição de 36,5 a 50% em peso de Al [BAKER, I. et al 1995].

A fragilidade à temperatura ambiente do FeAl policristalino depende fortemente da quantidade de Al contida na liga, apresentando fraturas intergranulares na composição estequiométrica . [BAKER, I. et al 1995] [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

Os aluminetos Fe-Al contém aproximadamente 40% em peso de Al ou mais e falham à temperatura ambiente por fratura intergranular [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

2.2.2

Ligas de Fe₃Al

O refino microestrutural por processamento do material e adições de elementos de liga têm se mostrado como boas alternativas para aumentar a ductilidade dos aluminetos Fe₃Al após trabalho à quente. Para esses materiais a ductilidade é muito alta à temperaturas acima de 600°C, e as técnicas de fabricação podem ser aplicadas sem dificuldade. A resistência mecânica destes aluminetos é também sensível à configuração da microestrutura e a quantidade de alumínio na liga. [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

2.2.3 Aplicações de revestimentos de Aluminetos de Ferro

Os aluminetos de ferro são altamente resistentes à oxidação e sulfatação à elevadas temperaturas. A resistência à oxidação geralmente aumenta com o aumento da quantidade de alumínio na liga. [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993]

Os aluminetos de ferro são apontados como alternativa para aplicação em ambientes sujeitos à corrosão salina, sistemas de exaustão tanto automotivos, quanto para indústria química, componentes para processos de imersão à quente, trocadores de calor, conversão catalítica e para componentes da indústria química e petroquímica, assim como a aeroespacial. Isto se deve à sua excelente

resistência a corrosão, e a sulfatação, baixa densidade e altos pontos de fusão [ASM Handbook, Structural Intermetallics, 1993] [Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, 1997]

Uma das aplicações estudadas para estes aluminetos e analisada neste trabalho é a soldagem de revestimentos para proteção de componentes, ou hardfacing. [DAVIS, J.R. ;1993]

A soldagem de revestimentos (hardfacing) é a técnica na qual uma camada de um material com propriedades especiais de resistência ao desgaste /erosão e/ou corrosão é depositada sobre um substrato com o objetivo de conferir àquela superfície características específicas que não são intrínsecas ao metal de base. [DAVIS, J.R.; 1993].

Através do hardfacing, há a redução de custos de processamento devido à diminuição da frequência de trocas de componentes, que têm sua vida útil prolongada graças às propriedades superficiais garantidas pelo revestimento, dispensando a necessidade de um estoque de peças de reposição e possibilitando a recuperação de peças desgastadas.

2.3 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR PTA

Entre os diversos processos de soldagem deve-se mencionar o processo de plasma por arco transferido, PTA. O PTA é um processo de soldagem que utiliza materiais de adição na forma de pó e que possibilita a deposição de uma grande faixa de composições químicas, inclusive permitindo o desenvolvimento in situ de ligas com propriedades específicas para atender à exigências de operação [D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; PAREDES, R.S.C.; SILVÉRIO, R.B.; 2003]. A seleção do processo de deposição e da liga a ser depositada depende de vários fatores como as condições de operação, as características do metal de base, a relação custo/benefício do componente a ser revestido, o custo de processamento, etc. Os processos de soldagem de revestimentos mais utilizados são: chama oxiacetilênica, TIG (Tungsten Inert Gas), MIG/MAG (Metal Inert Gas), arco submerso, laser e plasma por arco transferido (PTA) [WU, W.; WU, L.; 1996].

O desenvolvimento in-situ de ligas intermetálicas com resistência à oxidação e ao desgaste em altas temperaturas é um exemplo desta flexibilidade

do processamento. O PTA torna-se assim uma ferramenta potencial para o desenvolvimento de revestimentos à base de ligas intermetálicas.

O processamento dos aluminetos de ferro é dificultado devido a grande diferença entre os pontos de fusão do ferro e do alumínio, o que demanda de um processo otimizado, cujos parâmetros de processamento possam ser ajustados um a um de forma independente ajustando o processo para cada composição, por isso também o processamento por PTA é atrativo, pois permite estes ajustes.

O PTA, cujo esquema de funcionamento é mostrado na figura 2.4, é um processo a arco elétrico com proteção gasosa e alta densidade de energia, cujos revestimentos produzidos são freqüentemente referidos na literatura como comparáveis aos obtidos por processamento laser, isto devido sua reduzida distorção, elevada precisão na deposição com conseqüente diminuição da necessidade de retrabalho nas superfícies revestidas, apresentando como vantagem em relação à deposição por laser, a possibilidade de obter revestimentos espessos em um só passe.

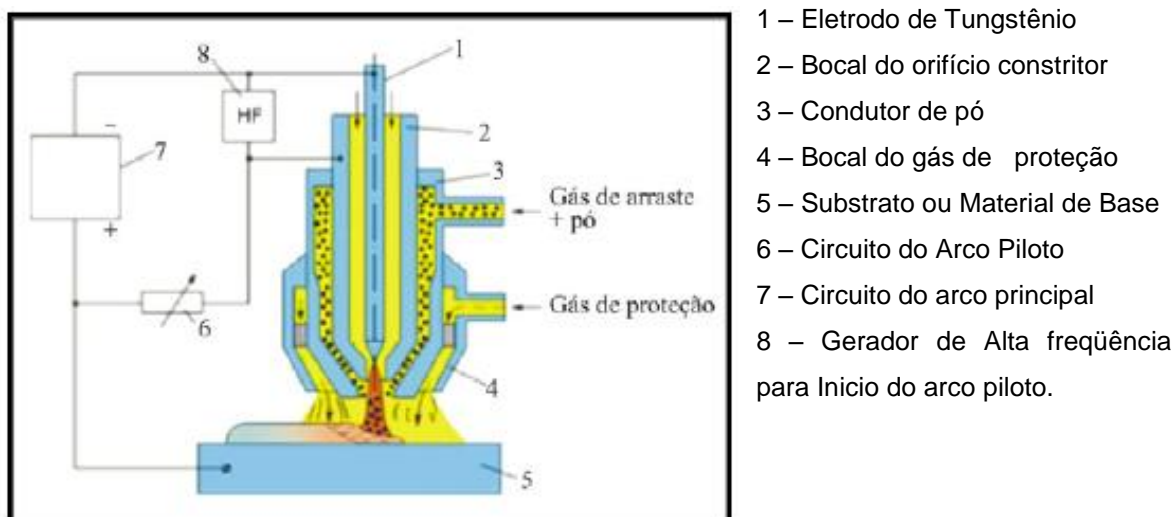


FIGURA 2.4 – PROCESSO PTA, FUNCIONAMENTO.

FONTE:[REFERENCIADO POR TAKANO, E.; DE QUEIROZ, D.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; 2008]

No processo PTA, tal como no processo de soldagem Tungstein Inert Gás, TIG, o arco piloto é formado entre o final de um eletrodo tungstênio e a peça. No entanto, na tocha de plasma, o eletrodo é posicionado atrás de um bocal de cobre

com um orifício constritor central. Se um orifício constritor é colocado ao redor do arco, a ionização do gás é aumentada, gerando o plasma. Isso resulta em uma temperatura mais elevada e um padrão mais concentrado de calor do que existe em soldagens TIG. As tochas de plasma são projetadas para várias aplicações como corte, solda, soldagem de revestimentos, pulverização, fusão, aquecimento, etc.

O processo a plasma por arco transferido é um sistema de alta energia que utiliza gases inertes. O argônio é utilizado para o plasma, para o transporte do material e para a proteção da poça de fusão. Este processo produz comercialmente depósitos espessos, com quase nenhuma deformação do material de base, ou substrato. É um processo que gera depósitos muito precisos de revestimentos à base de ligas em componentes mecânicos que são objeto de intensa degradação, aumentando a sua vida útil dos mesmos. A tecnologia do PTA é particularmente eficaz na produção de revestimentos contra a corrosão, abrasão e choque térmico. Uma vasta gama de possibilidades de composições está disponível para praticamente qualquer tipo de aplicação.

Dentre as principais vantagens do PTA podemos citar:

- Os revestimentos obtidos são homogêneos e densos, apresentando excelente união metalúrgica com o substrato [ASM Handbook, vol6, 1992]
- Grande flexibilidade do processo para formação de ligas in situ, pelo fato de utilizar metal de adição em forma de pó [SUCHENTRUNK, G.S.; et al, 1997];
- Grande eficiência na utilização do material de adição (até 95%) [ASM Handbook, vol6, 1992];
- Devido ao posicionamento do eletrodo de Tungstênio (no interior da tocha), não existe a possibilidade de contaminação da poça pelo eletrodo e a vida útil do eletrodo é maior [ASM Handbook, vol6, 1992];
- Baixa distorção dos componentes revestidos. [ASM Handbook, vol6, 1992].

Algumas das desvantagens do processo PTA são:

- Equipamento de custo elevado quando comparado a outros processos convencionais de soldagem e necessidade de acessórios especiais caso as superfícies a serem revestidas não sejam planas ou cilíndricas [ASM Handbook, vol6, 1992]
- Maior qualificação do operador [ASM Handbook, vol6, 1993];

2.4 SOLIDIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS SOLDADOS

O processo de solidificação é a transformação de fase de um metal, do estado líquido para o estado sólido, que envolve a formação de uma estrutura cristalina. É controlado pela energia livre de Gibbs da fase líquida, G_l , em relação à fase sólida, G_s [ASM Handbook, vol. 6, 1993] Sendo que a fase mais estável a uma determinada temperatura será aquela que apresentar o menor valor para a energia livre.

Na temperatura de solidificação, os valores das energias livres do sólido e do líquido são iguais, ou seja, a variação da energia será zero e o sistema estará em equilíbrio. Para que ocorra a solidificação é necessário diminuir a temperatura abaixo da temperatura de solidificação (T_f), para que apareça uma força termodinâmica capaz de iniciar o processo. Esta diminuição de temperatura necessária é denominada de superresfriamento e será tanto maior quanto maior for a diferença de temperaturas [WAINER, E.; BRANDI, S.D.; DE MELLO, F.D.H.; 1995]

Quando a temperatura diminui abaixo da T_f , começam a aparecer pequenas aglomerações de átomos que poderão crescer e formar núcleos, dependendo do balanço energia total do sistema. Uma vez que os aglomerados de átomos são formados, ocorre uma diminuição na energia livre do sistema por causa da mudança de fase (aglomerados sólidos em meio líquido), mas em contrapartida, por causa do surgimento da interface sólido-líquido, ocorre também um aumento da energia livre do sistema.

A energia do sistema continua diminuindo à medida que a temperatura cai, pois os núcleos começam a crescer e a fase sólida ganha maior representatividade, porém a energia da interface permanece praticamente constante. Se a diminuição da energia devido à mudança de fase for mais

representativa para o sistema do que o aumento da energia ocasionado pelo surgimento das interfaces, a solidificação prossegue. Caso contrário as aglomerações de átomos voltam à fundir-se.

Esta relação dos balanços energéticos define um raio crítico para os aglomerados de átomos, a partir do qual a energia livre sempre diminui, e os aglomerados passam a ser chamados de “núcleos”, tornando-se estáveis. Esta relação é dependente das propriedades do material (como energia de interface, calor latente, temperatura de fusão).

A nucleação heterogênea ocorre em qualquer sistema de ligas comerciais e pode-se dizer que este fato acontecerá sempre que houver alguma partícula sólida presente no sistema, capaz de diminuir a sua energia de ativação, como por exemplo uma superfície sólida em contato com o líquido. [FISCHER, K. 1986]. Isto é o que ocorre durante o processo de soldagem de revestimentos.

O crescimento do sólido ocorre preferencialmente no sentido de orientação cristalina dos grãos parcialmente fundidos, e recebe o nome de crescimento epitaxial. O tamanho dos grãos do metal de base é um dos fatores que contribui para o maior ou menor refinamento da estrutura do metal depositado.[WAINER, E.; BRANDI, S.D.; DE MELLO, F.D.H.; 1995] Os principais fatores que influenciam o mecanismo de solidificação de um revestimento soldado são: a concentração de soluto , o gradiente térmico na interface sólido-líquido e a velocidade de solidificação. Todos estes fatores interagem durante a solidificação.

a) Concentração de soluto:

Para ligas metálicas, surgem diferenças de composição química entre as fases líquida e sólida durante um processo de solidificação. Enquanto a frente de solidificação avança, ocorre um acúmulo de soluto na interface sólido/líquido que foi sendo rejeitado pela fase sólida recém formada. O líquido neste ponto irá então apresentar uma concentração de soluto maior que a inicial, fazendo com que a temperatura de solidificação diminua. A este resfriamento utiliza-se a denominação de super-resfriamento constitucional. O super resfriamento constitucional desestabiliza o crescimento da interface macroscopicamente plana, tornando-a instável e fazendo com que o crescimento passe a ser colunar ou dendrítico.

b) Gradiente térmico na interface sólido líquido:

A taxa de solidificação local e o gradiente de temperatura entre o líquido e a interface são determinantes na morfologia de crescimento. Quando a taxa de solidificação é baixa, o soluto terá tempo de difundir da interface até o líquido propiciando o crescimento planar, porém quando a taxa de solidificação é muito alta esta difusão não tem tempo de ocorrer, o soluto irá ter maior concentração na interface resultando na ocorrência do super-resfriamento constitucional. A figura 2.5 mostra influência do gradiente térmico na morfologia da interface sólido/líquido.

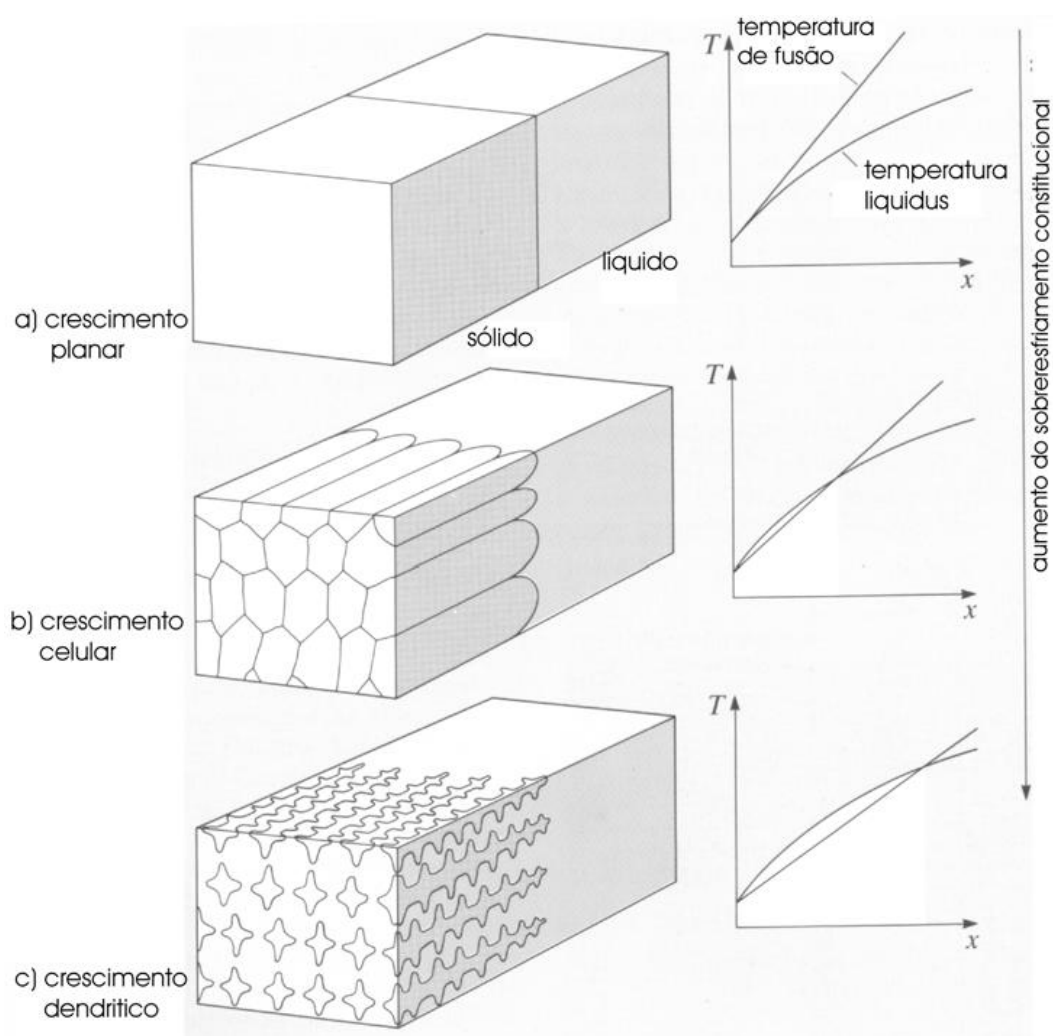


FIGURA 2.5 – INFLUÊNCIA DO GRADIENTE TÉRMICO NA MORFOLOGIA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO.

FONTE: [ADAPTADO POR D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; 2000]

Quando houver um grande gradiente térmico, ou seja, quando a diferença entre a temperatura da linha “liquidus” e a temperatura na interface for muito pequena, figura 2.5 (a), o super-resfriamento irá predominar, fazendo com que a frente de solidificação apresente-se de forma planar. Com a diminuição do gradiente térmico, devido à segregação do soluto, e conseqüente aumento da diferença de temperatura entre a linha “liquidus” e a temperatura na interface, o efeito do super-resfriamento constitucional passa a ser significativo e a frente de solidificação passa a ter um crescimento celular ou dendrítico, figura 2.5 (b), de acordo com o grau de super-resfriamento constitucional.

c) Velocidade de solidificação:

A poça de fusão poderá apresentar o formato de elipse ou de gota, dependendo da velocidade de deposição e do balanço entre as energias térmicas presentes. Além da energia de soldagem e as condições de transferência de calor no substrato [Wainer, E.; BRANDI, S.D.; DE MELLO, F.D.H.; 1995] [KOU, S.; 1987] Para velocidades baixas de deposição (menor ou igual à velocidade de solidificação) a forma da poça tende a ser elíptica e para velocidades de deposição maiores tenderá a apresentar o formato de gota. Considerando o gradiente térmico como sendo a diferença entre a temperatura média da poça de fusão e a temperatura “líquidus” do material, dividida pela distância da interface sólido/líquido até o centro do arco elétrico, pode-se concluir que a poça em forma de gota irá apresentar um gradiente maior no centro e menor nas extremidades. Já para poça de formato elíptico o gradiente térmico será constante em toda poça de fusão.

A previsão do tipo de crescimento que ocorre em um processo de solidificação não é tarefa fácil, visto que existem muitas variáveis envolvidas e uma grande interação entre muitas delas.

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho de pesquisa os resultados serão apresentados em quatro conjuntos para avaliação de:

- a) efeitos da eficiência da mistura dos pós elementares utilizados,
- b) efeitos de diferentes substratos,
- c) influência de elementos de liga e carbeto de tungstênio e
- d) estabilidade térmica preliminar dos revestimentos.

Para tanto, foram escolhidas duas composições baseadas no diagrama binário Fe – Al, sendo que uma delas contendo uma quantidade de alumínio inferior àquela mínima necessária para a formação das fases intermetálicas FeAl e Fe₃Al, e outra com quantidade de alumínio superior à esta quantidade mínima de alumínio determinada pelo diagrama de fases..

As formulações utilizadas para a obtenção dos revestimentos soldados estudados neste trabalho, foram processadas por Plasma Por Arco Transferido, PTA. Os parâmetros de deposição foram fixados conforme os valores mostrados na tabela 3.1. Com isso exclui-se as variáveis do processamento, permitindo focar este estudo apenas nas variáveis inerentes ao preparo das composições e dos substratos utilizados para deposição. A taxa de alimentação utilizada dói a mesma para todos os depósitos e ajustada em termos de volume de material para garantir que as diferentes densidades das misturas utilizadas não interferissem na quantidade de pó que atravessa o arco de plasma.

TABELA 3.1 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO PARA O PTA

| <i>Vazão</i> | <i>Vazão</i> | <i>Vazão</i> | <i>Intensidade</i> | <i>Taxa</i> | <i>Velocidade</i> | <i>Distância</i> | <i>Ø do</i> |
|----------------|-----------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|
| <i>Gás</i> | <i>Gás</i> | <i>Gás</i> | <i>de Corrente</i> | <i>de</i> | <i>de</i> | <i>Tocha</i> | <i>a</i> |
| <i>Plasma</i> | <i>Proteção</i> | <i>Transporte</i> | <i>(A)</i> | <i>Alimentação</i> | <i>Avanço</i> | <i>Peça</i> | <i>Eletrodo</i> |
| <i>(l/min)</i> | <i>(l/min)</i> | <i>(l/min)</i> | | | <i>(m/min)</i> | <i>(mm)</i> | <i>(polegadas)</i> |
| 2 | 15 | 1 | 170 | Cte em | 100 | 10 | 1/8 |
| | | | | Volume | | | |

Utilizou-se uma balança de precisão para medir em peso a quantidade percentual de cada elemento atomizado que faria parte da mistura de pós.

Após a pesagem, os pós foram levados a estufa a 80°C por 24 horas para remoção da umidade residual e promover assim, uma mistura mais homogênea após secagem.

As formulações de pós ainda não misturados foram retiradas da estufa foram colocados em um misturador “Y” rotacionando a 25 RPM, por aproximadamente 2 horas, e após essa etapa voltaram para estufa onde permaneceram no mínimo 72 horas até o momento da deposição.

As misturas secas foram retiradas da estufa e imediatamente levadas ao silo de alimentação do equipamento Starweld 300, instalado no laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR. Este processo de preparação pode ser observado no fluxograma da figura 3.1.

Os substratos a serem revestidos foram previamente limpos e preparados removendo quaisquer sujeiras ou resíduos aderidos em sua superfície.

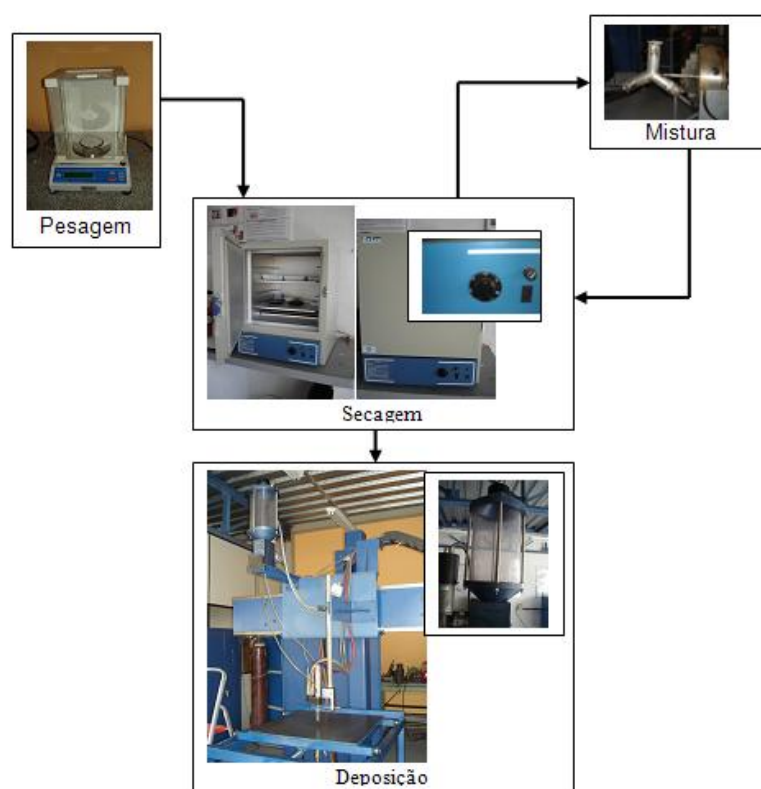


FIGURA 3.1 - PREPARO DAS MISTURAS PARA DEPOSIÇÃO

Após serem selecionados os parâmetros de deposição adequados, foi feita a primeira deposição com as duas composições básicas, mostradas na tabela 3.2, para avaliar a eficiência da mistura no revestimento depositado em substrato de AISI 1020.

TABELA 3.2 – COMPOSIÇÕES A BASE DE FE-AL PARA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS.

| | <i>Fe (% em peso)</i> | <i>Al (% em peso)</i> |
|--------------|------------------------|-----------------------|
| Composição 1 | 95 | 5 |
| Composição 2 | 85 | 15 |

Após a deposição, amostras dos revestimentos foram preparadas para caracterização microestrutural e analisadas por difração por Raios X para identificação das fases presentes.

Com a verificação da eficiência da mistura, sendo que a formação das fases intermetálicas ocorreu como esperado: somente para a composição com 15% em peso de Al; os revestimentos foram depositados sobre três diferentes substratos, sendo AISI 1020, AISI 304 e AISI 316.

O tipo de substrato influencia o desempenho dos revestimentos obtidos, uma vez que a ligação metalúrgica permite a troca de elementos entre os dois metais, o que pode influenciar de maneira a agregar ou denegrir propriedades do revestimento.

O aço AISI 1020 foi utilizado por conter basicamente Fe em sua composição, e com o intuito de observar o comportamento do revestimento com o mínimo de interferência de elementos de liga vindos do substrato, permitindo localizar a liga desenvolvida no revestimento no diagrama binário Fe-Al. Os revestimentos em substratos de AISI 1020 foram eleitos os padrões de comparação para avaliar os efeitos de elementos de liga.

O aço AISI 304 é um aço largamente utilizado na indústria, portanto o bom desempenho dos revestimentos depositados sobre este aço é desejável, revelando um potencial de aplicação prática. É um aço que contém elementos de liga como Cromo e Níquel, indicado para a fabricação de peças que devem resistir ao ataque de um grande número de substâncias corrosivas, tais como o

ácido nítrico, soluções alcalinas, soluções salinas, etc., ambientes em que , segundo dados de trabalhos realizados com as ligas a base de Fe-Al, os aluminetos de ferro têm bom desempenho.

O terceiro substrato escolhido é utilizado na indústria de galvanização de chapas [SCHEID, A.; 2007]. Os componentes submersos no pote de galvanização são feitos hoje de AISI 316, e várias tentativas de minimizar a degradação que sofrem, vêm continuamente se mostrando insuficientes. Um dos aspectos abordados na idealização deste trabalho foi a possibilidade de revestir esses componentes com ligas intermetálicas a base de Fe-Al para aumento da vida útil dos mesmos e por consequência, redução das paradas para manutenção.

O Aço AISI 316 é destinado à fabricação de peças que exigem alta resistência à corrosão, como os mancais e os rolos de laminação que trabalham submersos em banhos de galvanização. Contém além do cromo e do níquel , molibdênio em sua composição o que eleva sua resistência mecânica, além de aumentar a resistência ao ataque corrosivo. Este aço tem mais elementos de liga quando comparado ao AISI 304, espera-se uma maior influência sobre o revestimento depositado.

Foram também adicionados elementos de liga e carbeto de tungstênio às misturas elementares das composições básicas de revestimentos a base de Fe-Al as quais foram depositados sobre aço AISI 1020 e AISI 304.

Os elementos de liga adicionados foram selecionados conforme consta na literatura como os mais importantes para melhorar as propriedades de resistência a corrosão dos aluminetos de ferro, como o nióbio e o cromo que melhora as propriedades mecânicas do Fe_3Al e do FeAl .

As composições dos revestimentos são mostradas na tabela 3.3, e mantém fixa a quantidade de alumínio, variando a quantidade de ferro para a inclusão dos demais elementos.

TABELA 3.3 – COMPOSIÇÕES A BASE DE FE-15AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA E REFORÇADAS COM CARBETO DE TUNGSTÊNIO AO COBALTO.

| <i>Composição</i> | <i>Fe (% em peso)</i> | <i>Al(% em peso)</i> | <i>Cr (% em peso)</i> | <i>Nb (% em peso)</i> | <i>WC-7Co (% em peso)</i> |
|-------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| Fe-Al | 85 | 15 | 0 | 0 | 0 |
| Fe-Al-Cr | 75 | 15 | 10 | 0 | 0 |
| Fe-Al-Nb | 84,5 | 15 | 0 | 0,5 | 0 |
| Fe-Al-Cr-Nb | 74,5 | 15 | 10 | 0,5 | 0 |
| Fe-Al + WC-7Co | 65 | 15 | 0 | 0 | 20 |

Após a deposição dos revestimentos, estes foram caracterizados quanto à presença das fases intermetálicas previstas pelo diagrama de fases e suas respectivas microdurezas, morfologia da microestrutura e estabilidade térmica

As amostras de diferentes revestimentos (apenas Fe-Al, com elementos de liga, e com carbetos de tungstênio) em substratos de AISI 304, foram expostas à temperaturas de 400°C e de 600°C, com tempos de exposição de 1h, 5h e 12 h.

Após a exposição à temperatura, as amostras resfriaram ao ar e em seguida foram realizados a preparação metalográfica, assim como a microscopia ótica e as medidas da Microdureza Vickers. Com estes dados a comparação com o padrão não exposto à temperatura foi possível.

A caracterização dos revestimentos estudados neste trabalho foi feita utilizando-se de cinco técnicas que serão descritas brevemente a seguir.

3.1 PREPARO METALOGRÁFICO

Metalografia é a técnica de preparação de amostras para as análises dos materiais metálicos.

Para que a realização da análise micro estrutural seja possível, o plano de interesse da amostra é cortado, lixado, polido e exposto a um reagente químico, que ataca determinadas fases do metal possibilitando a observação da sua

microestrutura.

De um modo geral os reativos agem: ou dissolvendo superficialmente certos constituintes, ou certas regiões, como os contornos dos grãos, tirando-lhes às vezes o brilho dado pelo polimento, ou colorindo-os diversamente, ou ainda depositando um composto qualquer sobre eles. A escolha do reativo depende da natureza do material.

O corte inicial dos corpos de prova foi feito em serra industrial para deixá-los no tamanho apropriado para ajustar-se à cortadora de bancada. Nesta cortadora a amostra é presa à uma morsa de aperto frontal e uma alavanca posiciona e dá o avanço da amostra contra um disco de corte abrasivo específico conforme a faixa de dureza da amostra. Ela tem um sistema de arrefecimento e o operador controla a velocidade em que se dá o evitando-se assim que a amostra “queime”, ou seja, pelo aquecimento excessivo devido a abrasão ocorrem modificações microestruturais na superfície de corte, geralmente acompanhado por odor característico durante a operação e modificação na coloração da superfície da amostra.

O corpo de prova foi cordado em “fatias”, com espessura de aproximadamente 1 cm. As laterais do substrato foram retiradas para ajustar o corpo de prova à embutidora.

Como os corpos de prova são pequenos, utilizou-se fixação em baquelite (embutimento a quente) para facilitar a manipulação das amostras.

O lixamento foi feito com a lixa de carbetto de silício apoiada sobre um disco giratório (politriz metalográfica) onde o corpo de prova é levemente comprimido contra ela. É iniciado sobre lixa de gramatura 180 até 1200, a cada troca de lixa, a amostra é reposicionada de maneira que os riscos deixados pela lixa anterior fique a 90° do sentido de lixamento da próxima, continuando o lixamento até o completo desaparecimento dos riscos remanescentes. Terminada a seqüência de lixamento, por vezes já é possível notar na superfície da amostra particularidades como: trincas, grandes inclusões, porosidades, falhas em soldas, etc.

Na seqüência, o polimento foi feito sobre um disco giratório de feltro sobre o qual se aplicou uma leve camada de abrasivo a base de óxido de alumínio (alumina), de forma a se obter uma superfície espelhada, livre de riscos.

A superfície polida foi observada ao microscópio, antes do ataque químico, para o exame das inclusões, trincas, porosidades, veios ou partículas aderidas, ou outras ocorrências já visíveis nesse estado. Para então ser feito o ataque químico da superfície.

Para o tipo de revestimento estudado neste trabalho, o reagente utilizado foi o Callings' Waterless Reagent, [ASM Handbook, vol 9, 1993]. O ataque foi feito colocando a superfície polida do corpo de prova em contato com o líquido reagente posto numa pequena cuba num intervalo de tempo de 1 a 2s.

A preparação das amostras para análise de difração de Raios X foi feita em duas etapas: primeiro o corte foi feito de maneira muito semelhante à dos corpos de prova destinados à microscopia e ao teste de estabilidade térmica, com o diferencial que o substrato foi reduzido a um mínimo e a porção a ser analisada não foi a transversal e sim a de topo, e não houve a etapa de polimento e ataque químico.

A seqüência de preparo das amostras, bem como seus esquemas de corte são mostrados na figura 3.2.

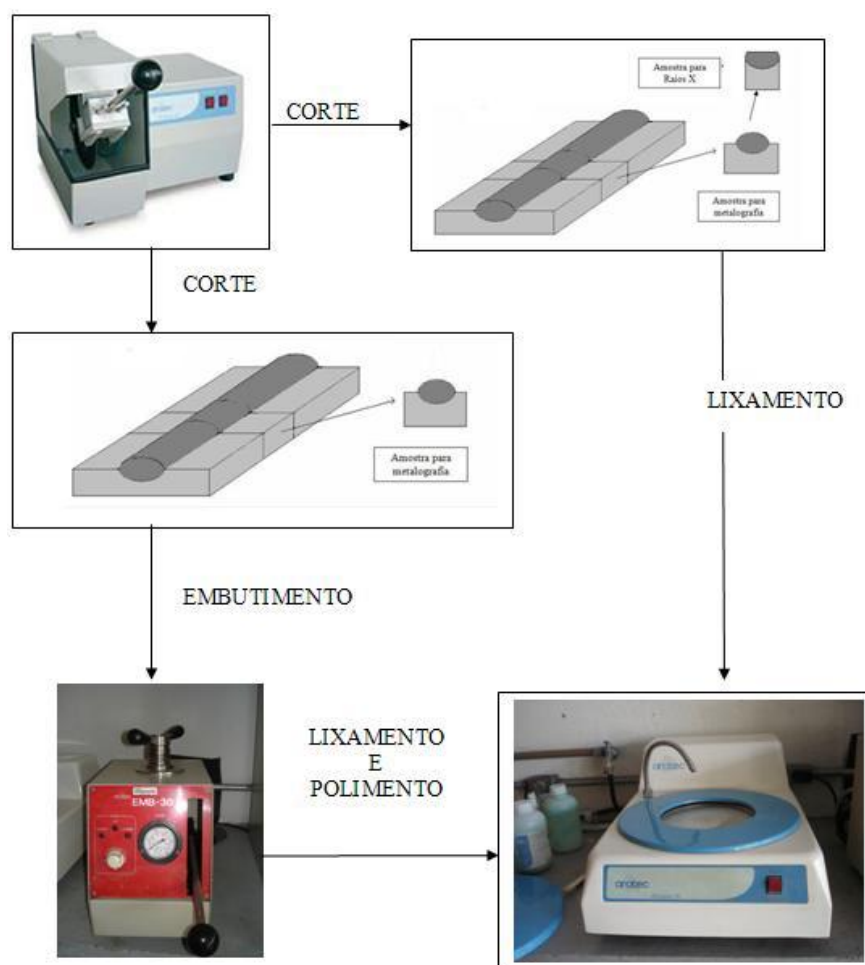


FIGURA 3.2 - PREPARO METALOGRÁFICO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X, MICROSCOPIA E MICRODUREZA VICKERS.

As amostras preparadas e atacadas foram colocadas sob a lente de um microscópio ótico ligado a um computador e à uma câmera, o que permitiu a captura das imagens. Nessa análise é preciso tomar o devido cuidado com o nivelamento da peça à lente do microscópio. Para isto, foi utilizado um nivelador, que garante a planicidade da amostra através do pressionamento da mesma em um berço com massa plástica contra um anteparo plano. O processo de análise pode ser observado na figura 3.3.



FIGURA 3.3 – PROCEDIMENTO DE MICROSCOPIA ÓTICA.

Para a microscopia ótica foi utilizado o microscópio Olympus BX51M. O contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e pelo sistema de lentes. Uma das limitações deste teste é o aumento máximo conseguido que é cerca de 1000 vezes. Como consequência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) [MALISKA, A.M.; 2003]

A microscopia eletrônica de varredura vem complementar a microscopia ótica por oferecer melhores condições de detalhamento da amostra.

No caso da microscopia eletrônica a área ou o micro volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retro espalhados, Raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retro espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão

sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retro espalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV, conforme pode ser visto na figura 3.4, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

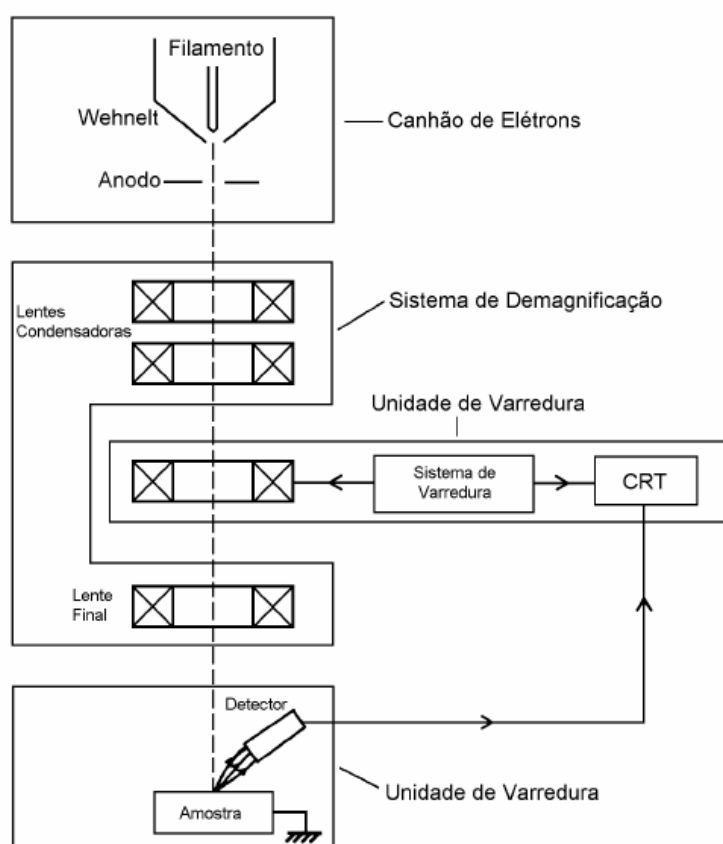


FIGURA 3.4 – FUNCIONAMENTO DO MEV [MALISKA, A.M. ;2003]

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Este feixe eletrônico é então demagnificado, ou seja, o diâmetro do feixe eletrônico é reduzido, por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe

de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

A detecção dos Raios X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1%.

Uma outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione à microscopia ótica ou eletrônica com informações micro composicional detalhada.

3.3 MICRODUREZA VICKERS

O ensaio de microdureza Vickers permite medir a dureza de pequenas regiões e até de micro constituintes individuais de uma microestrutura, e se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga. O valor de microdureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado.

[<http://www.scribd.com/doc/3969882/Aula-13-Dureza-Vickers>] online 05-04-2008

O equipamento Zwick 3212 utilizado para o ensaio Microdureza Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, a medida da diagonal da base da pirâmide, conforme ilustrado na figura 3.5.

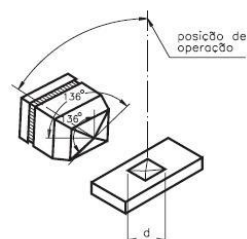


FIGURA 3.5 – EQUIPAMENTO PARA ANÁLISE DE MICRODUREZA VICKERS

FONTE: [http://www.scribd.com/doc/3969882/aula-13-dureza-vickers ONLINE 05-04-2008]

Para este equipamento existe uma tabela relacionando as diagonais da pirâmide lida x carga aplicada (0,3 Kgf) para o valor da micro dureza Vickers, que foram utilizados, e que também poderiam ser calculados através da fórmula $HV = F/A$.

Os valores de dureza para os diferentes tipos de intermetálicos variam conforme a porcentagem de alumínio na liga [LISON, R.; 1998]. A tabela 3.4 mostra os valores de dureza medidos:

TABELA 3.4 – VALORES DE MICRODUREZA DOS ALUMINETOS DE FERRO

| Fase | % Alumínio | Dureza |
|------------|------------|-------------|
| Fe_3Al | 13,9 | 250 a 350 |
| $FeAl$ | 32,6 | 400 a 520 |
| $FeAl_2$ | 49,1 | 1000 a 1050 |
| Fe_2Al_5 | 55,0 | 1000 a 110 |
| $FeAl_3$ | 59,0 | 820 a 980 |
| Fe_2Al_7 | 63,0 | 650 a 680 |

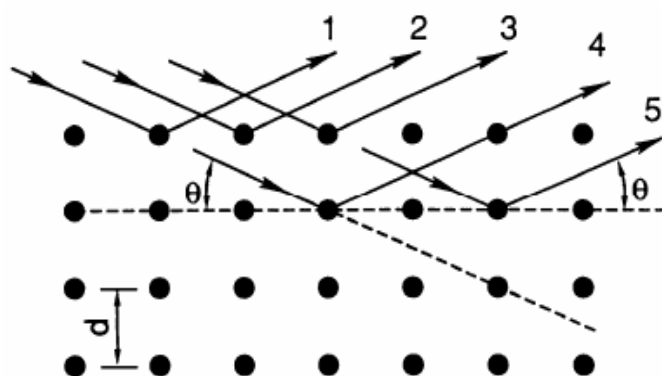
Os valores de dureza aumentam com o aumento do percentual de alumínio na liga até aproximadamente 55%, e depois deste valor começam a cair. Os intermetálicos com alumínio de 50 a 55% (FeAl_2 e Fe_2Al_3) são extremamente frágeis, [BERNAMATI, G.; 1996]. Aluminetos do tipo Fe_2Al_5 que têm elevada dureza e fragilidade pode ser transformado em uma fase menos frágil através de tratamento térmico após o revestimento. [GLASBRENNER, H.; 1998].

3.4 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

A difratometria de Raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os Raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons do átomo. O fóton de Raios X após colisão com o elétron muda sua trajetória mantendo porem a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da Física Ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como um centro de emissão de Raios X.[KANH. H.; 2003]

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjos de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos Raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a condição para que ocorra a difração de Raios X vai depender da diferença do caminho percorrido pelos Raios X e o comprimento da onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, mostrada na figura 3.6, ou seja, $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distancia interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina de θ ao ângulo de incidência dos Raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



Equação da Lei de Bragg

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

FIGURA 3.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X E EQUAÇÃO DE BRAGG [KAHN, H. 2003]

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Para as análises de difração de Raios X as amostras preparadas, conforme descrito anteriormente, foram ajustadas e niveladas com o auxílio de um suporte cujo berço giratório é ajustável na direção do eixo y contra um anteparo de vidro, como se pode ver na figura 3.7.

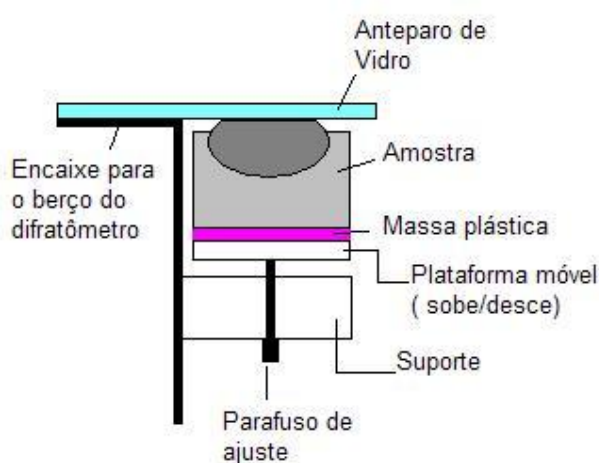


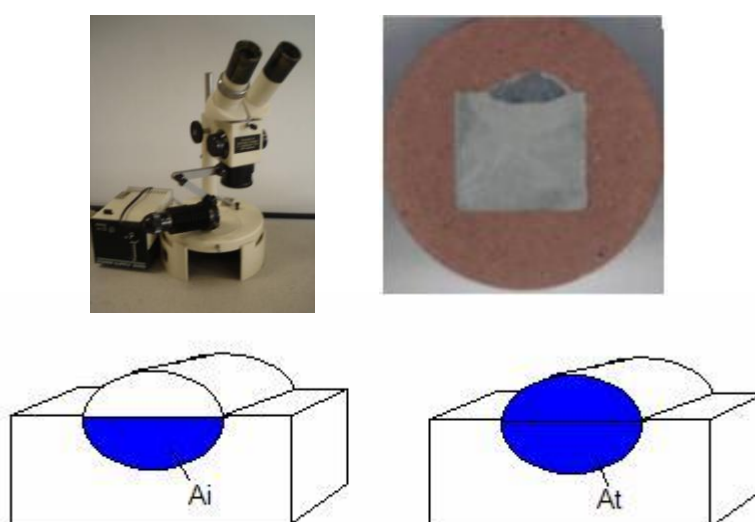
FIGURA 3.7 – POSICIONAMENTO AMOSTRA PARA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIOS X.

3.5 DILUIÇÃO

A diluição por definição, é a quantidade porcentual de metal de base que entra na composição do metal na soldagem por fusão.[ASM Handbook, vol. 6, 1993]

Os revestimentos devem apresentar uma composição bem específica para a aplicação que se destinam, o que sugere que a diluição deve ser considerada.

O cálculo da diluição foi feito com a captura de imagens da sessão transversal do cordão através de uma lupa e uma câmera, e com a ajuda do software Image Pro, foram calculadas as áreas conforme o esquema ilustrado na figura 3.8.



$$\text{Diluição} = \frac{A_i}{A_t} \times 100$$

FIGURA 3.8 - REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO UTILIZADO PARA CÁLCULO DE DILUIÇÃO.

Este método de cálculo para diluição é bastante suscetível a erros operacionais, pois quaisquer desvios de planicidade do corte acarretam um desvio significativo no valor real da diluição. O método foi utilizado devido a sua simplicidade e rapidez, e visando minimizar o erro para as medidas, estas foram

feitas tirando a média de cinco amostras do mesmo cordão. Os resultados foram comparados com cautela para afirmar a veracidade das leituras feitas, e em seguida, o cálculo foi feito com o valor médio destas leituras.

3.6 ESTABILIDADE TÉRMICA

A avaliação da estabilidade térmica foi feita através da exposição de amostras “como depositadas” à temperaturas de 400°C e de 600°C em diferentes intervalos de tempo em forno aquecido por resistência elétrica e com atmosfera não controlada, conforme esquema ilustrado na figura 3.9.

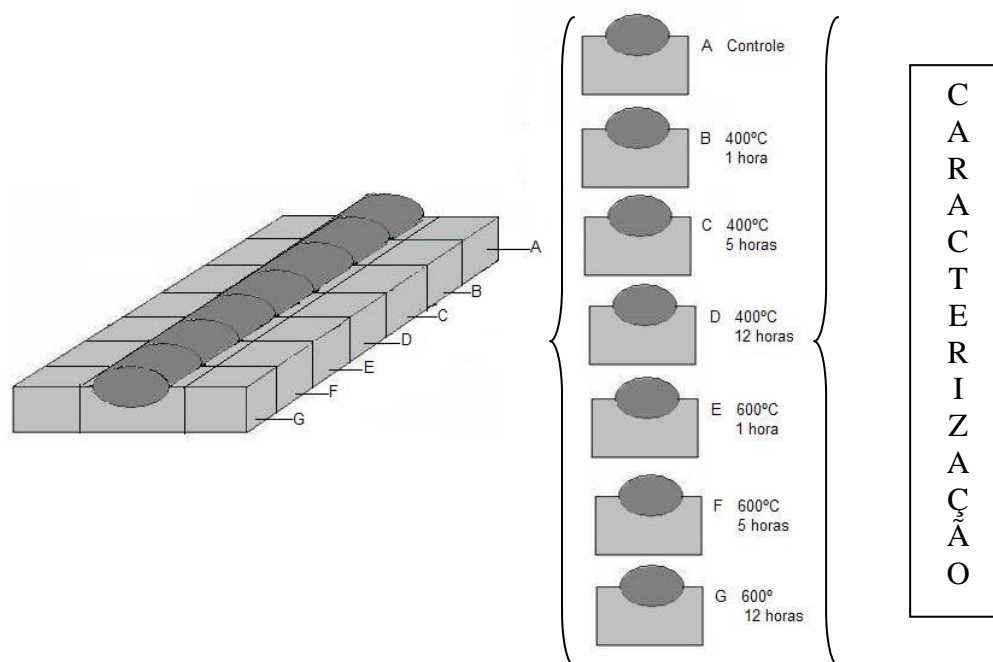


FIGURA 3.9 – AMOSTRAGEM PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA.

O procedimento esquematizado acima foi repetido para cada um dos cordões obtidos, sendo que de cada um deles foi mantida uma amostra como depositada, para servir de parâmetro para comparação e nenhuma das outras amostras foi exposta mais de uma vez em quaisquer intervalos de tempo ou temperatura, não ocorrendo, portanto qualquer ciclagem térmica. O efeito da temperatura foi analisado isoladamente para cada evento de exposição.

Após a exposição, todas as amostras, incluindo os padrões, foram preparadas seguindo o fluxograma da figura 3.10.

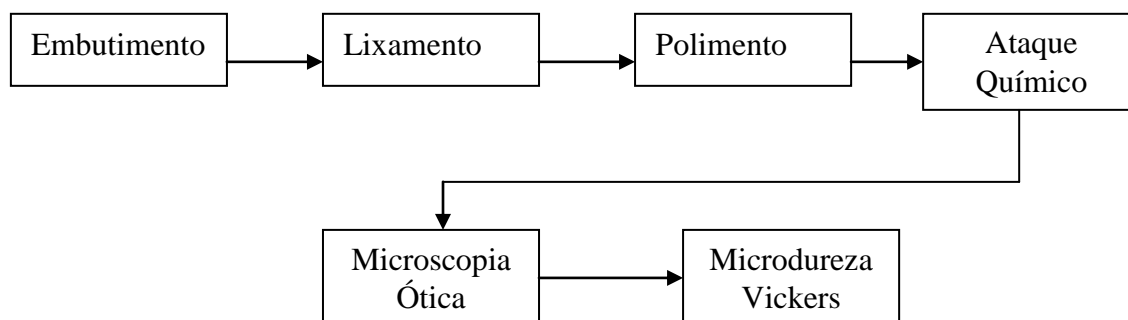


FIGURA 3.10 – FLUXOGRAMA DO TESTE DE ESTABILIDADE TÉRMICA

O teste de estabilidade térmica foi feito para avaliar a resistência dos revestimentos para exposição em alta temperatura.

Embora a inspiração para as temperaturas tenha vindo da galvanização por imersão à quente, a única particularidade com este processo foram as temperaturas de exposição utilizadas no ensaio (400°C e 600°C).

As amostras de substrato AISI 304, com revestimentos de Fe-Al, Fe-Al com adição de elementos de liga e Fe-Al enriquecido com adição de carbeto de tungstênio foram expostos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA MISTURA

A eficiência da mistura das composições que geraram os revestimentos é um item de muita relevância para o estudo dos intermetálicos proposto neste trabalho.

Para testar a eficiência da mistura o substrato utilizado, AISI 1020, foi propositalmente escolhido, pois possui basicamente ferro e carbono em sua composição exibindo uma única fase α -Fe (CCC), conforme confirmado por análise de difração de Raios X mostrada na figura 4.1. Isso permite avaliar o revestimento assumindo que apenas o ferro estará influenciando os revestimentos, ou seja, deslocando a composição dos revestimentos para as regiões mais ricas em ferro no diagrama Fe-Al, assume-se portanto que há interferência de elementos de liga vindos do substrato para o revestimento, os quais poderiam formar fases complexas, ou influenciar negativamente as reações de formação dos intermetálicos.

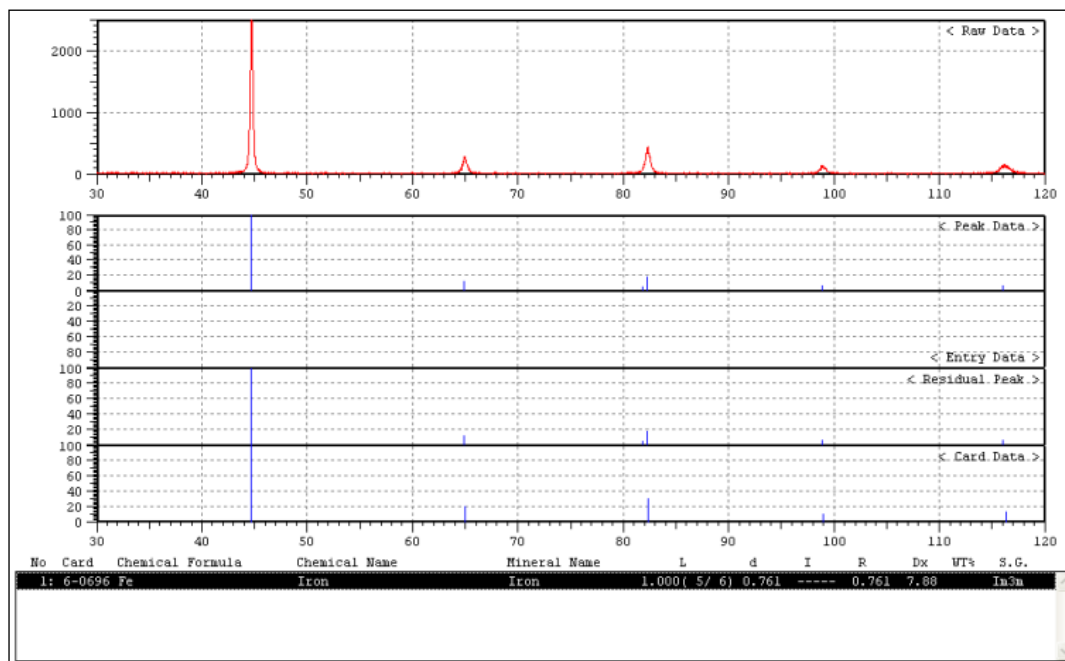


FIGURA 4.1 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO SUBSTRATO SAE 1020 EM TELA DE PROGRAMA UTILIZADO PARA IDENTIFICAÇÃO DAS FASES (XRD 7000)

O Fe e o Al têm densidades muito diferentes e uma mistura ineficiente poderá ocasionar um agrupamento destes elementos durante a deposição, além disso, os aluminetos são conhecidos por formarem filmes aderentes de Al_2O_3 , e para a formação desse filme, Al deve ser retirado da mistura, diminuindo a reação de formação com as fases intermetálicas. Também pode ocorrer perdas de Al pelo choque das partículas de pó com o jato de plasma.

A umidade dos pós também pode influenciar na eficiência da mistura, uma vez que as partículas úmidas de pó tendem a se agrupar.

Considerou-se a proporção em peso de cada pó elementar para chegar a quantidade necessária de mistura que garantisse a estabilidade e fornecesse material suficiente para deposição de vários revestimentos. Após a secagem e mistura, os pós foram submetidos a análise por difração de Raios X, resultando nos gráficos mostrado na figura 4.2.

Embora esta análise não seja quantitativa, a evidência de picos de Al mais pronunciada para a mistura com 15% em peso de Al é esperada, e mesmo com picos mais discretos, o Al se mostra presente também na amostra com 5% em peso deste constituinte.

Alguns picos correspondentes ao Fe e outros correspondentes ao Al se sobrepõem, mas cada elemento é detectado isoladamente, conforme o esperado para a análise da mistura de pós.

Picos correspondentes a óxidos também foram detectados, o que é esperado, mas devido à sua intensidade não ser tão representativa, eles não foram destacados.

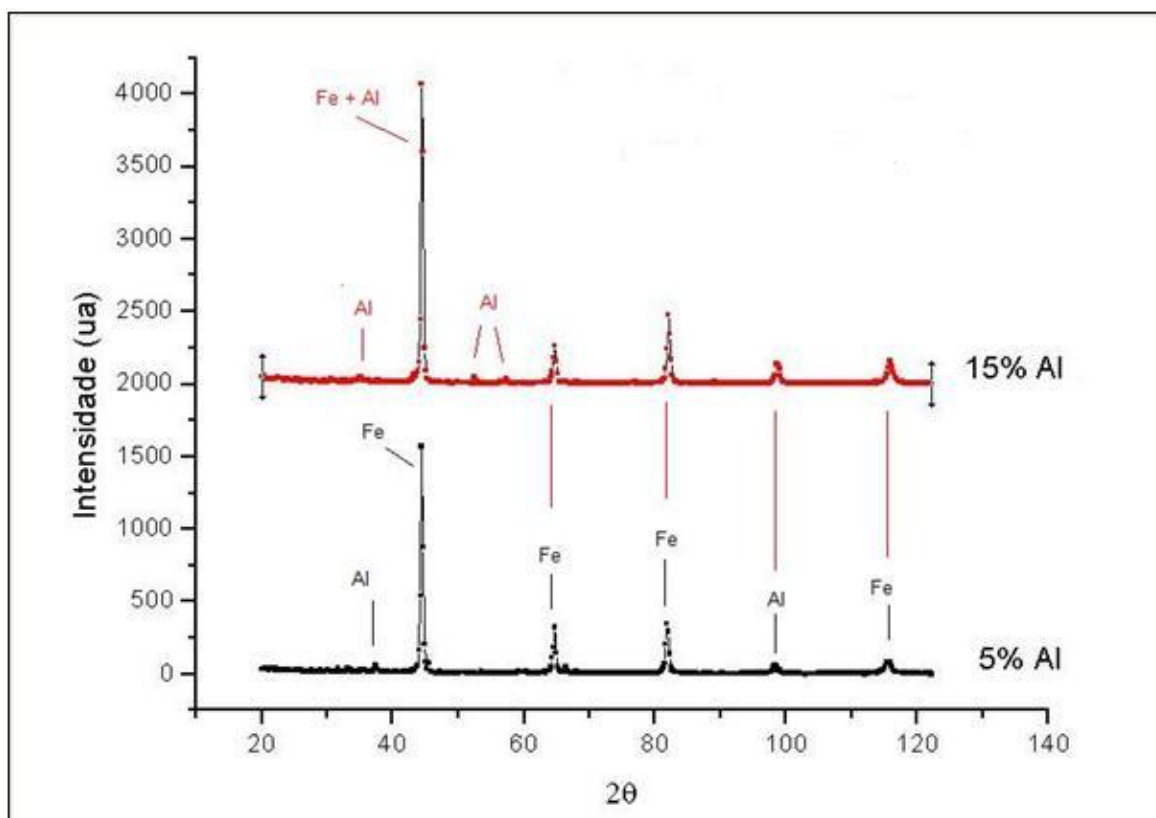


FIGURA 4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA MISTURA DE 5 E 15% EM PESO DE Al EM Fe.

Pode-se observar que os picos têm intensidades maiores tanto para o elemento Fe quanto para o Al na mistura com 15% em peso de Al quando esta é comparada à mistura 5% em peso de Al. Quanto maior a intensidade do pico, maior é a influência dos átomos daquele elemento na mistura. [CULLITY, B.D.; 1959], partindo deste princípio é claramente observado na mistura dos pós que embora em menor quantidade, os átomos de Al são detectados pelo difratômetro de maneira mais representativa para mistura com 15% em peso de Al.

Para a mistura com 5% em peso de Al, é evidente a diferença de intensidade dos picos de Al, o que demonstra que nesta mistura a influência dos átomos de Al embora exista, é menos representativa no que naquela com 15% em peso de Al, conforme já discutido.

Outro efeito que é observado é uma leve distorção na posição dos picos em relação às duas leituras, isto pode ser associado ao “amassamento” sofrido por algumas partículas de pó, o que favorece uma direção preferencial e causa estas distorções, assim como por diferença de compactação ou de granulometria da amostra.

Com 5 % em peso de Al em Fe o esperado segundo o diagrama de fases , é que não ocorra a formação das fases intermetálicas, uma vez que segundo o mesmo a quantidade mínima necessária para a formação destas fases é de aproximadamente 11% em peso Al de acordo com o diagrama de fases Binário Fe-Al [ASM Handbook, 1999]. Com essa informação, uma vez que a mistura seja eficiente é esperado que as fases intermetálicas se formem nos revestimentos oriundos das misturas com 15% em peso Al. Se que estes resultados esperados forem confirmados, podemos dizer que a mistura de pós foi eficiente.

Para esta avaliação, os revestimentos gerados a partir das misturas com 5 e 15% em peso de Al de Al em Fe foram seccionados em fatias e três amostras foram retiradas de cada cordão para análise por difração de Raios X.

Na difração de Raios X da composição com 5% em peso de Al de Al há a presença dos picos característicos do Fe e do Al como mostrado na figura 4.3, mas não picos característicos do FeAl e do Fe₃Al, e embora esses picos tenham valores de 2θ próximos aos dos elementos puros, outros picos localizados em diferentes posições não foram detectados.

O parâmetro para a confirmação da presença de determinada fase é de que ao menos três picos identificados devem ser coincidentes com os picos da referida fase.

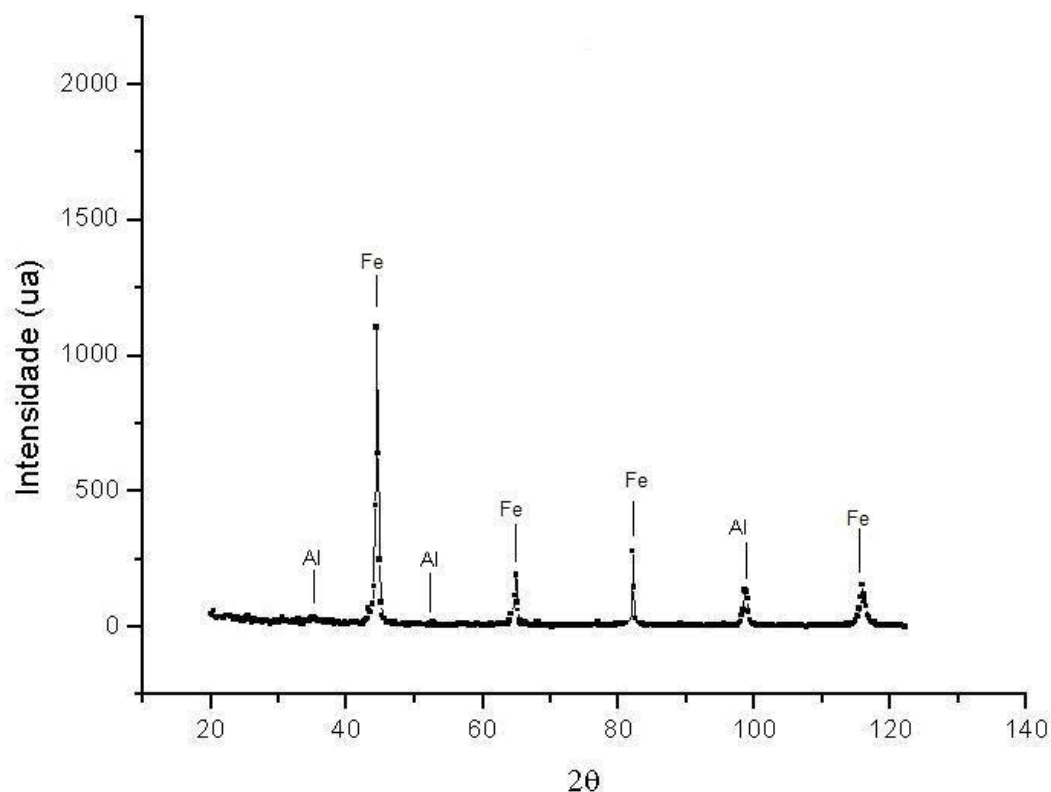


FIGURA 4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM REVESTIMENTO COM 5% EM PESO DE AL EM SUBSTRATO AISI 1020

Além da quantidade mínima prevista em peso de Al pelo diagrama de fases Fe-Al para a formação das fases intermetálicas, é preciso considerar as perdas de Al para a formação do filme de óxido de alumínio característico dos aluminetos, e no choque do pó com o jato de plasma. Também se deve ressaltar que durante na deposição há uma ligação metalúrgica entre o revestimento e o aço do substrato, e com isso espera-se que haja a contribuição do ferro do substrato, que deverá aumentar a quantidade deste elemento no revestimento. Sabendo disso, é esperado que para uma mistura homogênea com 5% em peso de Al em peso no Fe não haja a formação de fases intermetálicas FeAl e Fe₃Al, apresentando somente uma solução sólida de ferro e alumínio, e para uma mistura contendo 15% wt de Al espera-se que as fases intermetálicas FeAl e Fe₃Al seja formadas.

Segundo os resultados mostrados na figura 4.4, na composição com 15% em peso de Al os picos característicos das fases intermetálicas FeAl e Fe₃Al apareceram, o que comprova a previsão do diagrama de fases, apesar das

condições de processamento terem sido distintas do equilíbrio termodinâmico do mesmo, e atesta a homogeneidade e a eficiência da mistura dos pós elementares.

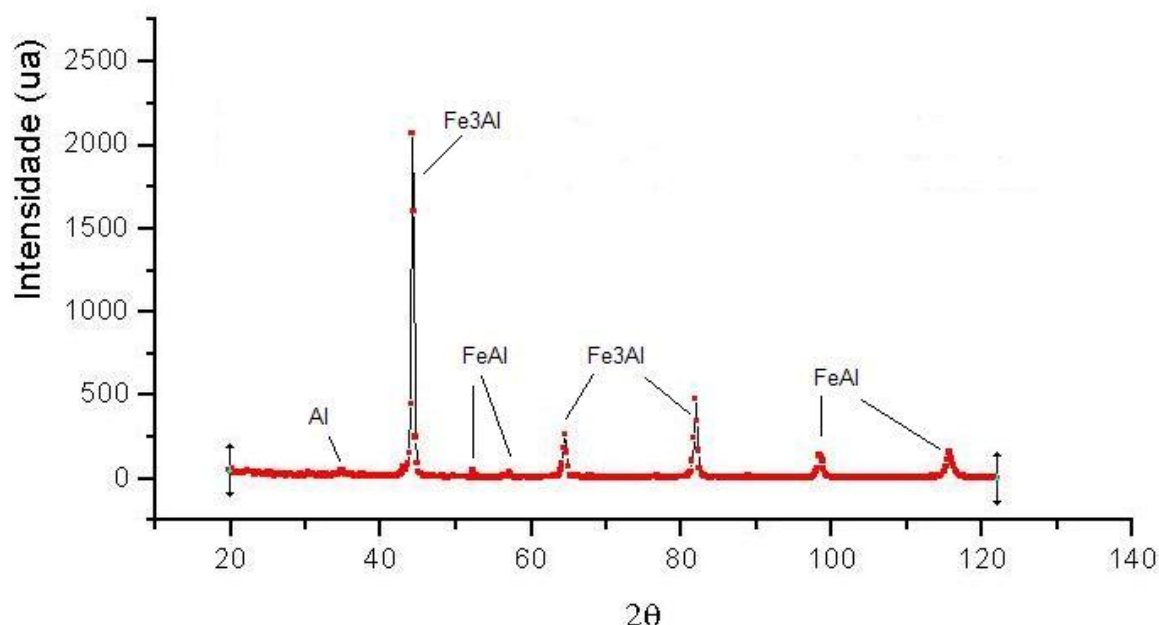


FIGURA 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA AMOSTRA COM 15% EM PESO DE AL EM FE EM SUBSTRATO 1020.

A partir deste ponto definiu-se como composição básica da mistura dos revestimentos a proporção de 15% em peso de Alumínio, e validou-se como padrão o procedimento de preparo e mistura das composições.

4.2 EFEITO DO SUBSTRATO

A influência do substrato tornou-se evidente em eventos observados durante a preparação das amostras. Aquelas cujo substrato era AISI 1020 tiveram menor resistência ao corte, o mesmo ocorreu em relação ao ataque químico. A título de experimentação foi feito o ataque com Nital 2%, ataque eletrolítico com ácido oxálico e finalmente com Calling's Waterless Reagent. As amostras de substrato AISI 1020, embora revestidas com a mesma liga daquelas em AISI 304 e AISI 316, foram atacadas pelos três reagentes, tanto o substrato quanto o revestimento. Já as amostras cujo substrato era aço inoxidável foram atacadas apenas pelo Calling's Waterless Reagent e apenas na área do revestimento,

demonstrando com isso as diferenças no comportamento químico dos revestimentos em função do tipo de substrato, indicando a relevância da composição química do substrato nas características dos revestimentos.

4.2.1 Aspecto superficial

Imediatamente após a deposição, limpou-se a fuligem com uma escova de aço e em seguida os revestimentos ficaram esfriando ao ar.

Nesse período houve observação dos revestimentos quanto à formação de trincas a frio por som característico, o que não ocorreu.

Os revestimentos obtidos, figura 4.5, apresentaram boa soldabilidade, uma vez que não se observaram trincas ou porosidades, e além disso mostraram molhabilidade eficiente do cordão de solda.



FIGURA 4.5 – ASPECTO DE REVESTIMENTO A BASE DE FE-AL EM AISI 1020 OBTIDO POR PTA, (COMUM A TODOS OS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS, INDEPENDENTE DO SUBSTRATO)

Os depósitos apresentaram-se relativamente rugosos e com algumas mordeduras e irregularidades para os parâmetros de processamento utilizados, porém estavam íntegros, homogêneos, sem porosidades ou trincas.

Os revestimentos por PTA podem ter sua qualidade superficial otimizada com a variação dos parâmetros de deposição, que é diferente para cada liga, e também com a inclusão proposital de elementos de liga específicos, e este é um desafio que foge ao escopo deste trabalho. Os cordões obtidos foram, portanto, considerados aceitáveis.

4.2.2 Diluição

Os valores de diluição encontrados para os revestimentos a base de Fe-Al são altos, se comparados àqueles encontrados na literatura para deposição de ligas comerciais a base de níquel e de cobalto por PTA (em torno de 15% em peso de Al). Porém em função do caráter exotérmico de formação de aluminetos que contribui para aumentar a temperatura na frente de solidificação e conseqüentemente da poça de fusão, pode-se esperar um aumento de diluição é esperado.

Os altos valores de diluição sugerem que a formação de intermetálicos ocorre no momento da deposição, elevando a temperatura na poça de fusão.

Na figura 4.6 apresenta a comparação de níveis de diluição dos revestimentos processados sobre os diferentes substratos.

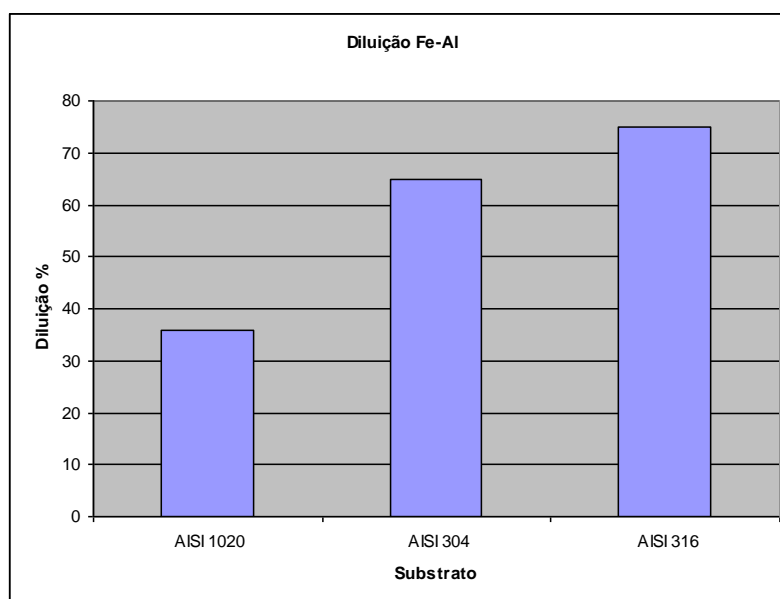


FIGURA 4.6 – EFEITO DO SUBSTRATO NA DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS A BASE Fe-Al.

A diluição da amostra cujo substrato AISI 1020 foi substancialmente menor que as dos aços inoxidáveis. O entendimento desse fato é que devido a maior capacidade de condução térmica dos aços ao carbono cujo valor é de 52,9 W/m.K contra 16,2 W/m.K tanto para o aço AISI 304 quanto para o AISI 316 [www.mgrepresentacoes.com.br/downloads/acesitacucar.pdf online 15-06-2008], o aporte de calor necessário para a fusão é dispersado com maior facilidade e

portanto a poça de fusão solidifica-se mais depressa, minimizando a diluição, este resultado segue tendências observadas em revestimentos de superligas a base de cobalto e de níquel. [YAEDU, A., 2003] [REINALDO, P. 2008]

Já os aços inoxidáveis testados, são piores condutores de calor do que o aço ao carbono e, portanto, o aporte de energia permanece mais tempo na poça de fusão dando mais tempo para haver a fusão da superfície do substrato e a troca de elementos entre ele e o revestimento, promovendo a ligação metalúrgica.

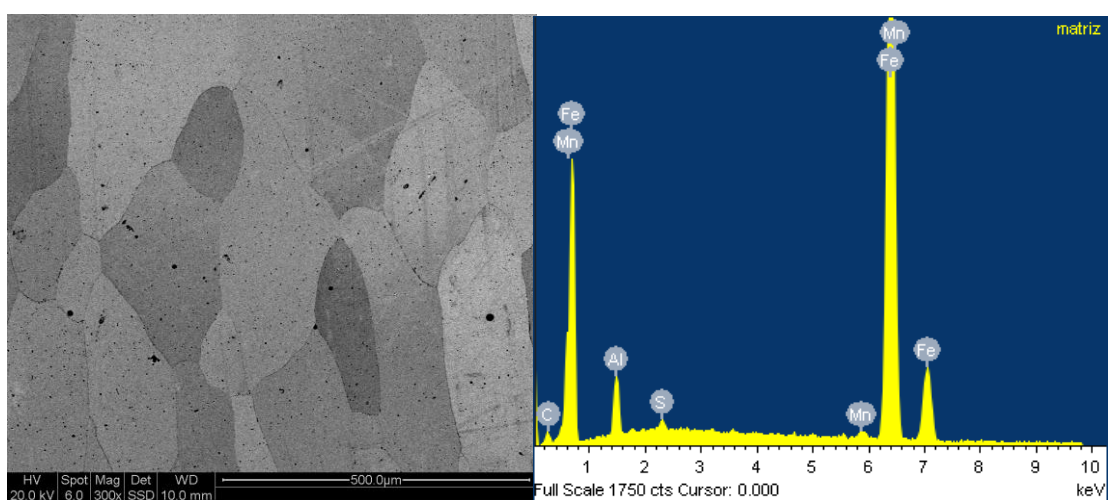
A diferença das diluições entre o aço AISI 304 e o AISI 316 mostra que a diluição medida para o revestimento em substrato AISI 316 foi maior, sugerindo uma maior interação do revestimento com este substrato e por isso a diluição medida foi mais pronunciada.

4.2.3 Microestrutura

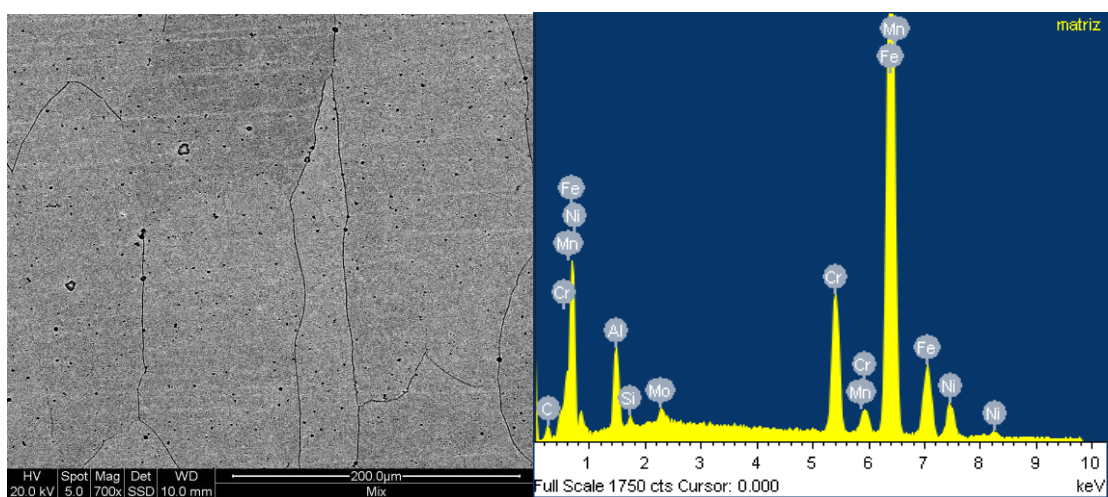
A microestrutura dos revestimentos soldados de Fe-Al foi observada através de microscopia eletrônica de varredura mostrada figura 4.7.

O crescimento de estruturas colunares na sessão transversal é evidenciado para os revestimentos independente do substrato utilizado. O que não ocorre para as ligas de Ni em Co [YAEDU, A.; 2003], [GRAF, K.; 2003;], [ALMEIDA, V.B.; 2004], [REINALDO, P.;2008], onde o crescimento observado é o dendrítico.

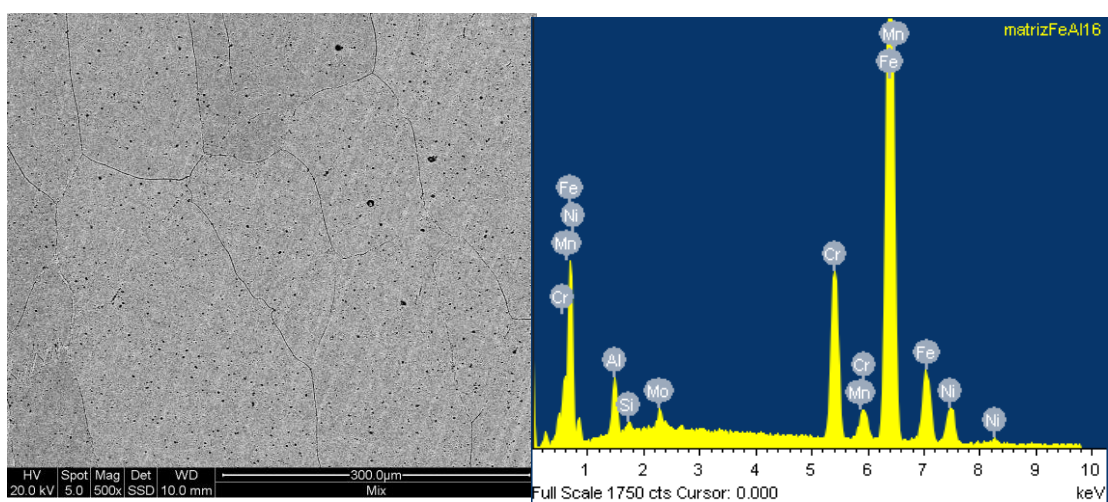
Isso se deve ao diferente mecanismo de solidificação dessas ligas, o que sugere que a reação exotérmica de formação das fases intermetálicas a base de Fe – Al é representativa ao ponto de influenciar o gradiente térmico na frente de solidificação, tornando a diferença entre a temperatura “liquidus” e a temperatura da interface menor do que se encontra nas ligas cujo crescimento é dendrítico [PORTER,D.A.;1981]. A segregação do soluto ocorre, e o super-resfriamento é significativo para que ocorra o crescimento dos braços de dendritas.



a) FeAl em substrato 1020



b) FeAl em substrato 304



c) FeAl em substrato 316

FIGURA 4.7 - INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NA MORFOLOGIA E NA COMPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS A BASE DE FE-AL. a) AISI 1020; b) AISI 304 e c) AISI 316

Nas micrografias, se observa o crescimento colunar da estrutura dos revestimentos a base de Fe-Al, e a presença de regiões com diferentes tonalidades. Uma análise de EDS revelou que estas fases têm a mesma composição química, a razão desta diferença é atribuída ao ataque químico que revela a dependência da orientação cristalográfica de cada grão em relação ao plano de corte.

A presença de alumínio sugere que intermetálicos podem ter se formado também na matriz, embasado pelos resultados de difração de raios X, onde a intensidade dos picos observados para as fases intermetálicas foi bastante representativa.

Os precipitados observados são potencialmente intermetálicos na matriz de Fe-Al, e além deles aparecem também alguns poros e partículas incrustadas advindas do processo de polimento na superfície do metal. Análise por EDS mostra também que há elementos comuns ao substrato no revestimento, como manganês, molibdênio, silício e níquel. Reafirmando o princípio da diluição. A interação do revestimento com os aços utilizados como substrato pode ser identificado através dos perfis de dureza na figura 4.8.

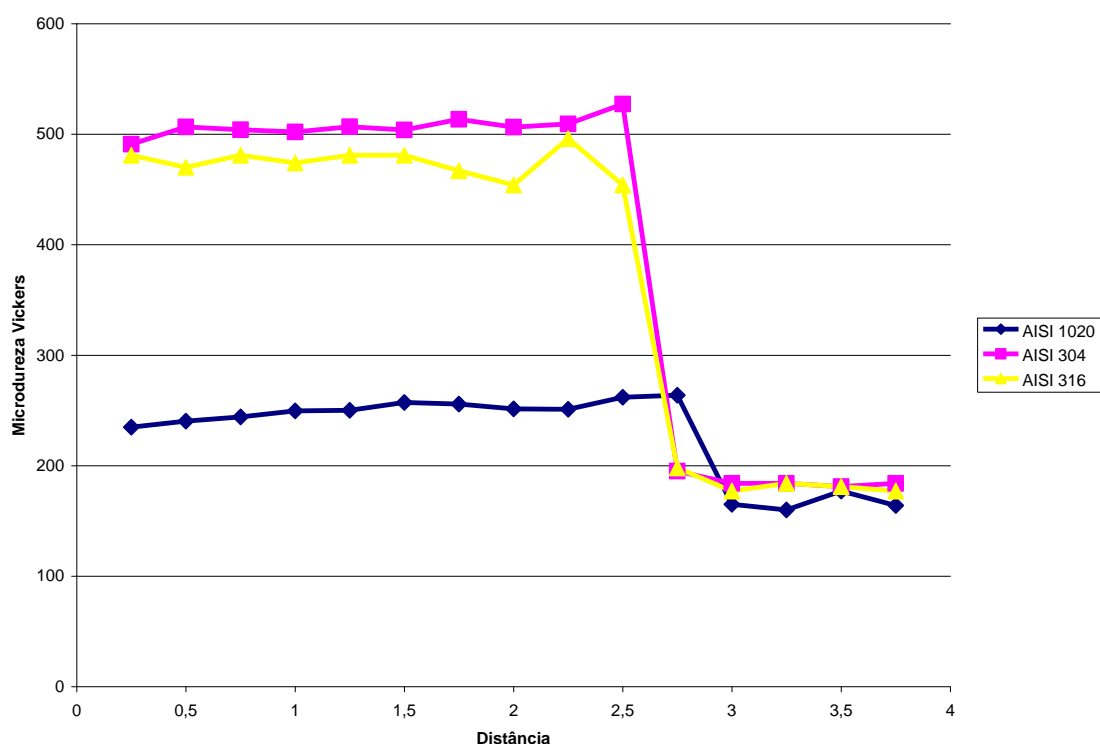


FIGURA 4.8 - MICRODUREZA VICKERS PARA REVESTIMENTOS ORIUNDOS DA MISTURA DE 15% EM PESO DE AL EM FE PARA DIFERENTES SUBSTRATOS.

Os resultados do ensaio de micro dureza mostram que apesar dos altos valores de diluição, sempre há um incremento no valor da microdureza do substrato pelo revestimento, e esse incremento é bem mais significativo para os substratos de aço inox do que para o de aço carbono. A justificativa para este comportamento é a interação do ferro do substrato com o revestimento através da ligação metalúrgica no caso do aço carbono, deixando a matriz mais rica em ferro. O incremento de dureza para os aços inoxidáveis pode ser associado ao fato de que os elementos de liga do substrato interagem com o revestimento, formando além das fases intermetálicas, solução sólida e outras fases complexas, promovendo um incremento nas propriedades superficiais do revestimento.

Apesar das elevadas diluições medidas para os revestimentos processados sobre os aços inoxidáveis, estes exibiram durezas de até 500 HV contrastando com as 230 HV medidas em depósitos sobre o aço carbono. Este comportamento contraria as previsões feitas pela teoria de soldagem, segundo a qual se espera que maiores diluições resultem em menor dureza para uma liga depositada.

Estes dados sugerem que a formação de intermetálicos é o primeiro evento que ocorre quando os pós chegam à poça de fusão; o aumento de temperatura na poça de fusão ocorre na seqüência da reação exotérmica, que acompanha a formação dos aluminetos de ferro, aumentando a diluição.

Apesar da troca evidente de elementos entre o substrato e o revestimento já demonstrado pelas altas taxas de diluição, isto não impede a formação inicial das fases intermetálicas FeAl e Fe₃Al, para qualquer substrato, conforme ilustrado na figuras 3.4 para o SAE 1020, e nas figuras 3. 9 e 3.10 para os aços AISI 304 e 316.

Estes resultados mostram-se coerentes com os encontrados na literatura e também com os encontrados por CAPRA [2005] que através da técnica de aspersão térmica e subsequente refusão, que resultou no desenvolvimento de aluminetos de ferro em substratos de aço SAE 1020 e 304 com aspersão de arame 99% Al.

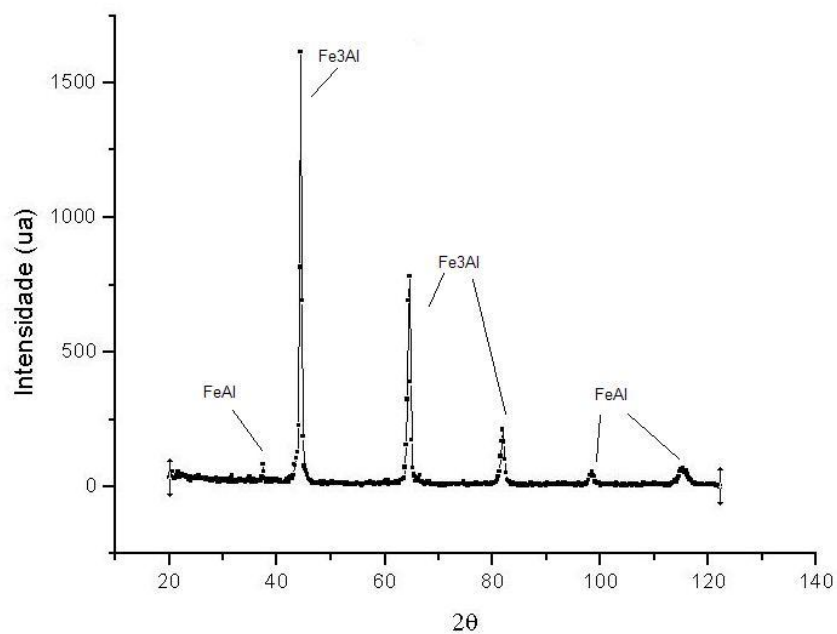


FIGURA 4. 9 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO GERADOS À PARTIR DA MISTURA 15% EM PESO DE AL EM FE EM SUBSTRATO AISI 304

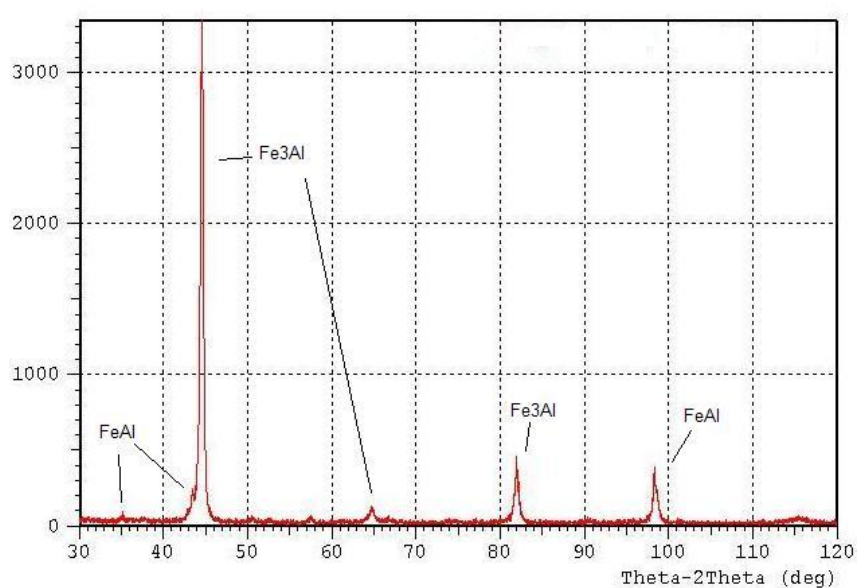


FIGURA 4.10 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO ORIUNDO DA MISTURA DE 15% EM PESO DE AL EM FE EM SUBSTRATO DE AISI 316

4.3 ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA

A adição de elementos de liga aos revestimentos à base de aluminetos de ferro visa melhorar suas características à temperatura ambiente e à alta temperatura. Podendo citar como exemplo, encontra-se na literatura estudos que testaram as adições de cromo [HUANG, Y.D.; YANG, W.Y.; SUN Z.Q.; 2001] e nióbio [MORRIS, D.G.; et al; 2006], chegando à conclusão que o efeito benéfico da adição de cromo vem da modificação da superfície, reduzindo a reatividade do alumínio com a umidade do ar, o que reduz a fragilização tanto em temperaturas mais altas como à temperatura ambiente. As propriedades mecânicas das ligas Fe_3Al modificadas pelo cromo podem ser melhoradas ainda mais por tratamentos termomecânicos e adição de outros elementos de liga como nióbio, cujo benefício está em melhorar a resistência mecânica e a dureza nas temperaturas tato alta quanto ambiente, além de garantir resistência à corrosão e melhorar a soldabilidade. Algumas dessas ligas mostram um aumento na ductilidade de mais de 15% à temperatura ambiente. [MOSBAH, A.Y.; WEXLER, A.; CALKA, A.; 2005]

Os elementos cromo e nióbio foram adicionados às misturas de pós de Fe e de Al separadamente e em conjunto para avaliar os efeitos isolados e em conjunto desta adição no revestimento. Foi adicionado às misturas de pós de ferro e alumínio, também WC-7Co para avaliar a sua dissolução e interação nos revestimentos. Estas formulações foram depositadas inicialmente em substratos de aço AISI 1020, para verificar a ação dos elementos adicionados propositalmente ao revestimento, sem a interferência de outros diversos elementos de liga provenientes do substrato e que podem passar a fazer parte do revestimento através da diluição. E na seqüência foram depositados em substrato de aço AISI 304.

4.3.1 Características dos revestimentos com adição de elementos de liga

Os revestimentos não apresentaram trincas a frio, e a integridade, soldabilidade e homogeneidade dos revestimentos também se manteve em relação aos revestimentos processados com a mistura Fe-15Al.

A qualidade superficial dos revestimentos não sofreu perdas, muito embora também não tenha sido notada melhora significativa em nenhum deles quanto ao seu aspecto.

4.3.2 Adição de Cr, Nb e Cr+Nb

Verificou-se que a adição isolada de Nb ou de Cr não provoca variações significativas no nível de diluição, como mostram os dados da figura 4.11. Já a adição conjunta destes elementos de liga resulta em uma redução significativa no nível de diluição sugerindo uma diminuição da intensidade da reação exotérmica.

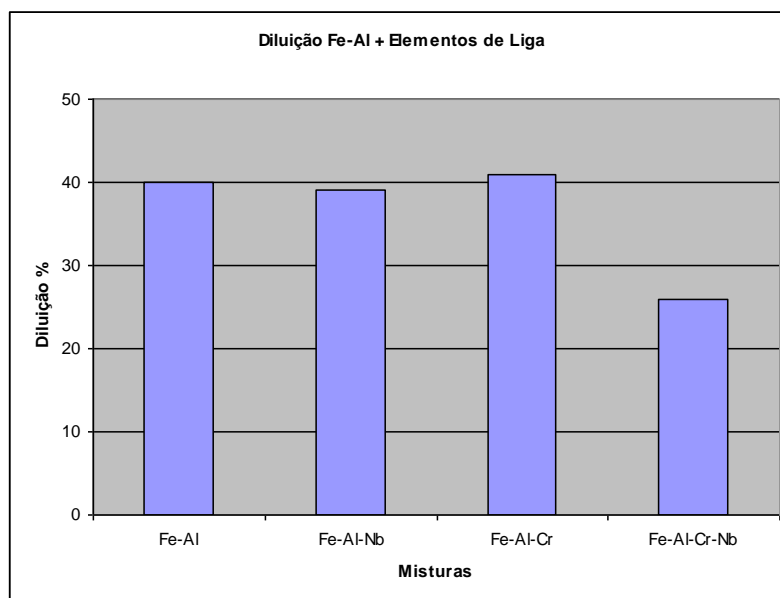


FIGURA 4.11 DILUIÇÃO PARA REVESTIMENTO FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM SUBSTRATO DE AISI 1020

Outra observação que pode ser feita nesta etapa é que o revestimento sem elementos de liga apresentou um valor de diluição significativamente menor que na primeira deposição. A justificativa desse comportamento pode ser associada à diferença de origem do alumínio em pó utilizado, cujos fornecedores são diferentes para a primeira e a segunda deposição, muito embora tenham sido feitas sob as mesmas condições.

Com a adição isolada de Cr e de Nb nota-se na figura 4.11 que a diluição é maior do que para a adição conjunta destes elementos, entretanto como se

observa na figura 4.12, o que se espera com base no comportamento de ligas com solução sólida é que a diluição maior tenha uma microdureza menor, mas isso não ocorre para os revestimentos a base de intermetálicos, isso sustenta a hipótese de que o comportamento mecânico destes revestimentos difere das ligas com solução sólida.

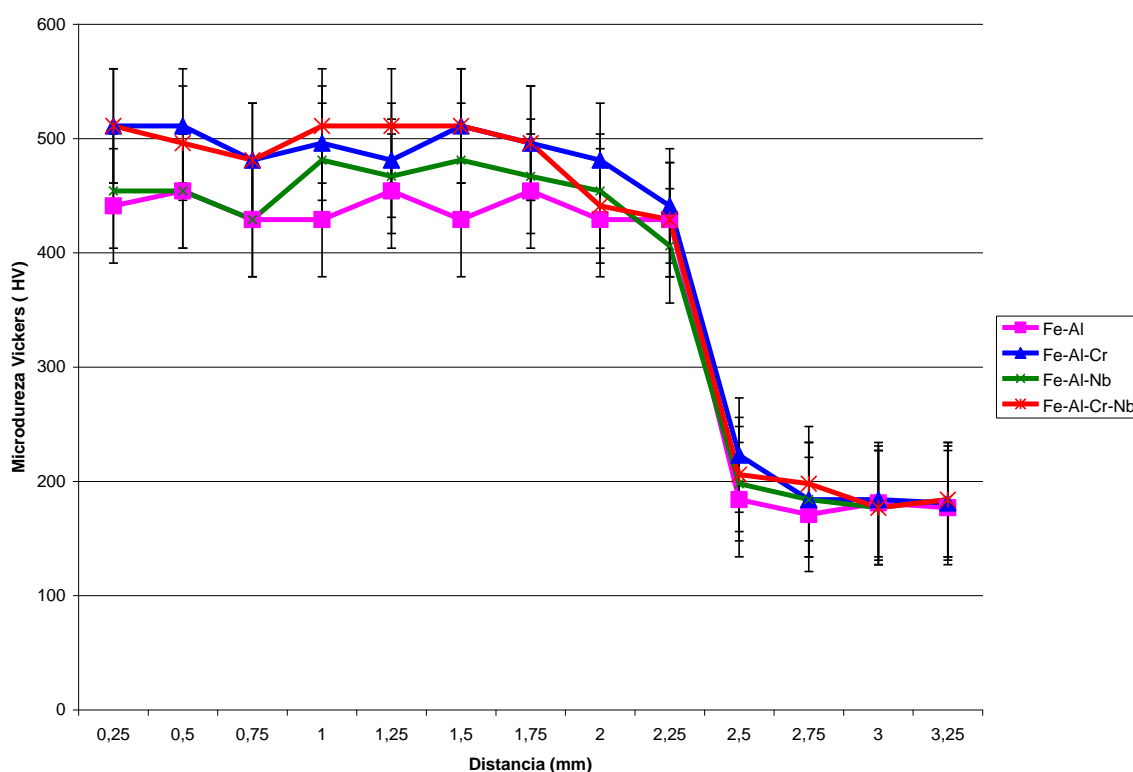


FIGURA 4.12 MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS À BASE DE FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM SUBSTRATO AISI 304

Os perfis de dureza apresentados na figura 4.12, sugerem que revestimentos com adição isolada de cromo ou com adição conjunta de cromo e nióbio apresentam valores de micro dureza um pouco superiores às medidas em revestimentos a base de Fe-Al e de Fe-Al com adição isolada de nióbio.

A avaliação da microestrutura por microscopia ótica, na figura 4.14, mostra que os revestimentos apresentaram crescimento celular com presença de precipitados possivelmente de intermetálicos, distribuídos uniformemente no interior dos grãos e nos seus contornos. Notou-se também a presença de zonas livres de precipitados (PFZ) junto aos contornos nas amostras de revestimento a

base de Fe – Al, próximas a interface entre os grãos. O aparecimento das PFZ que pode ocorrer por dois motivos: à temperaturas elevadas têm-se um grande número de lacunas no material, o resfriamento provoca grande concentração de lacunas facilitando a difusão, entretanto as interfaces entre os grãos são o principal sorvedouro dessas lacunas, o que por sua vez afeta a distribuição dos precipitados, apesar disso a composição química das PFZ em relação às demais não muda. Outro motivo para a geração de PFZ é a retirada de soluto das vizinhanças das interfaces pela precipitação de partículas nas interfaces dos grãos, empobrecendo as regiões vizinhas. [PALM, M., 2005].

Para este caso, é possível associar o aparecimento da PFZ a uma combinação dos dois motivos descritos acima, pois a poça de fusão terá aumentada ainda mais a sua temperatura pela influência da reação exotérmica de formação dos aluminetos de ferro, o que pode gerar lacunas no material e a facilidade da difusão associada com a absorção destas lacunas pelos contornos de grãos. Entretanto análise de EDS mostra que a composição química das regiões muda então as PFZ também podem ser resultado da retirada de soluto, no caso Al, das vizinhanças pela precipitação de partículas.

Análises de EDS mostradas na figura 4.13, mostraram que a quantidade de alumínio na matriz próxima à interface é menor do que a quantidade de alumínio nos contornos dos grãos ou ainda nos precipitados.

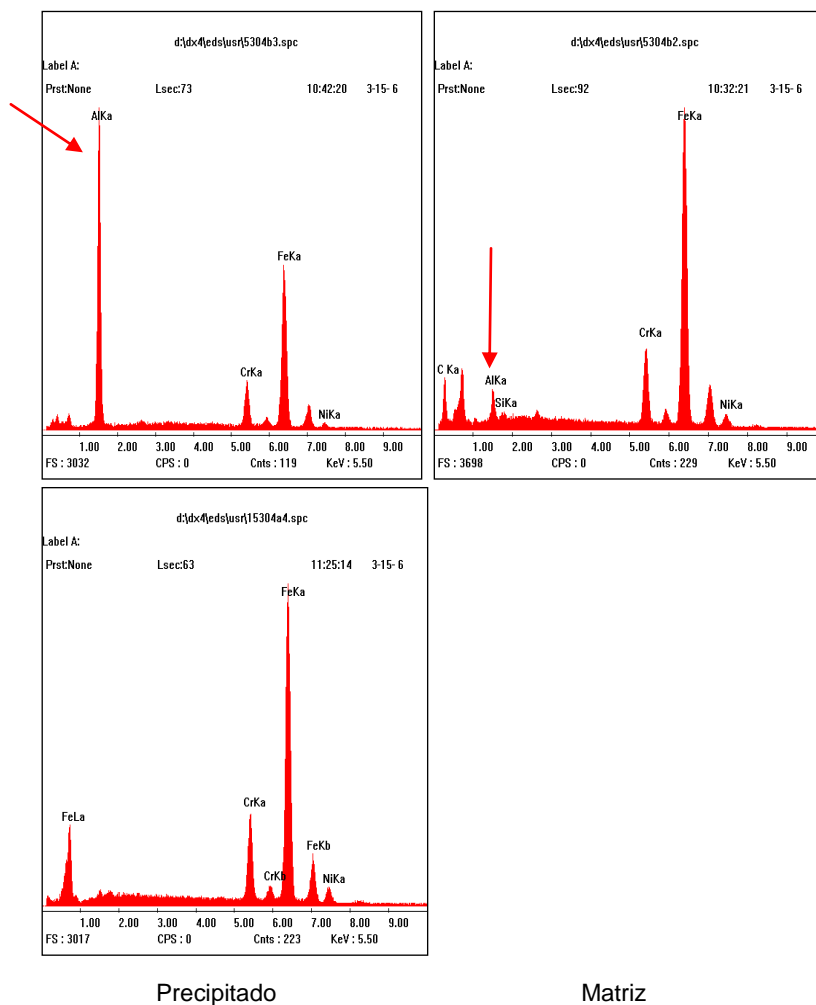
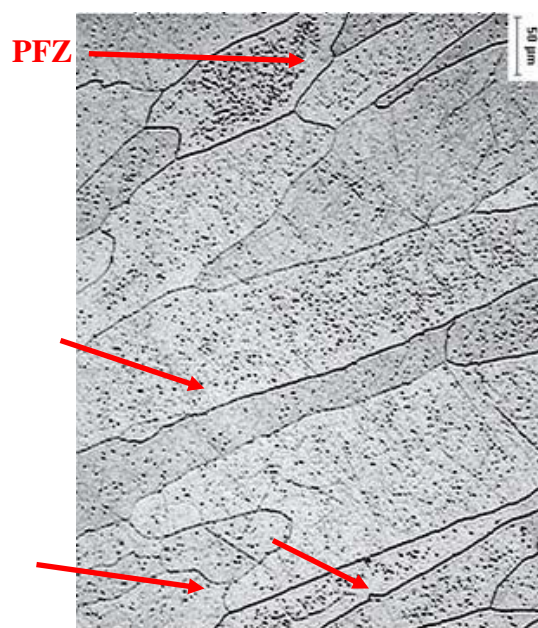


FIGURA 4.13 – ANÁLISE DE EDS NO PRECIPITADO, MATRIZ E CONTO RNO DOS GRÃOS DE REVESTIMENTOS FEAL EM SUBSTRATO AISI 304.



(a)

(b)

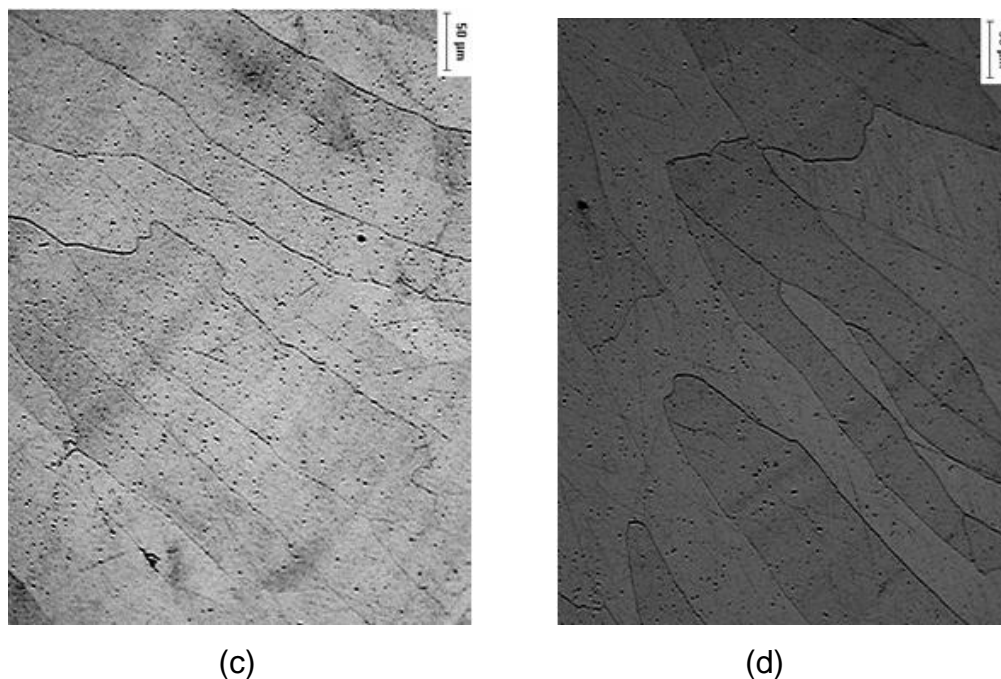


FIGURA - 4.14 REVESTIMENTOS A BASE DE FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA.
a) FE-AL; b) FE-AL + CR; c) FE-AL + NB e d) FE-AL +CR + NB EM SUBSTRATO AISI 304.

Detalhamento da análise da microestrutura, figura 4.15, mostra que a morfologia dos precipitados no interior dos grãos varia com a composição dos revestimentos. Os precipitados dos revestimentos, os quais foram adicionados elementos de liga, apresentam morfologia globular, e os precipitados dos revestimentos sem a adição de elementos de liga, apresentam-se com morfologia acicular, os quais podem em suas extremidades concentrar tensões, colaborando para com isso para propagação de trincas. Portanto a morfologia arredondada é desejada, pois minimiza o efeito da concentração de tensões, que resulta em revestimentos menos susceptíveis à falhas devido trincas. [PORTER, D.A. 1981]

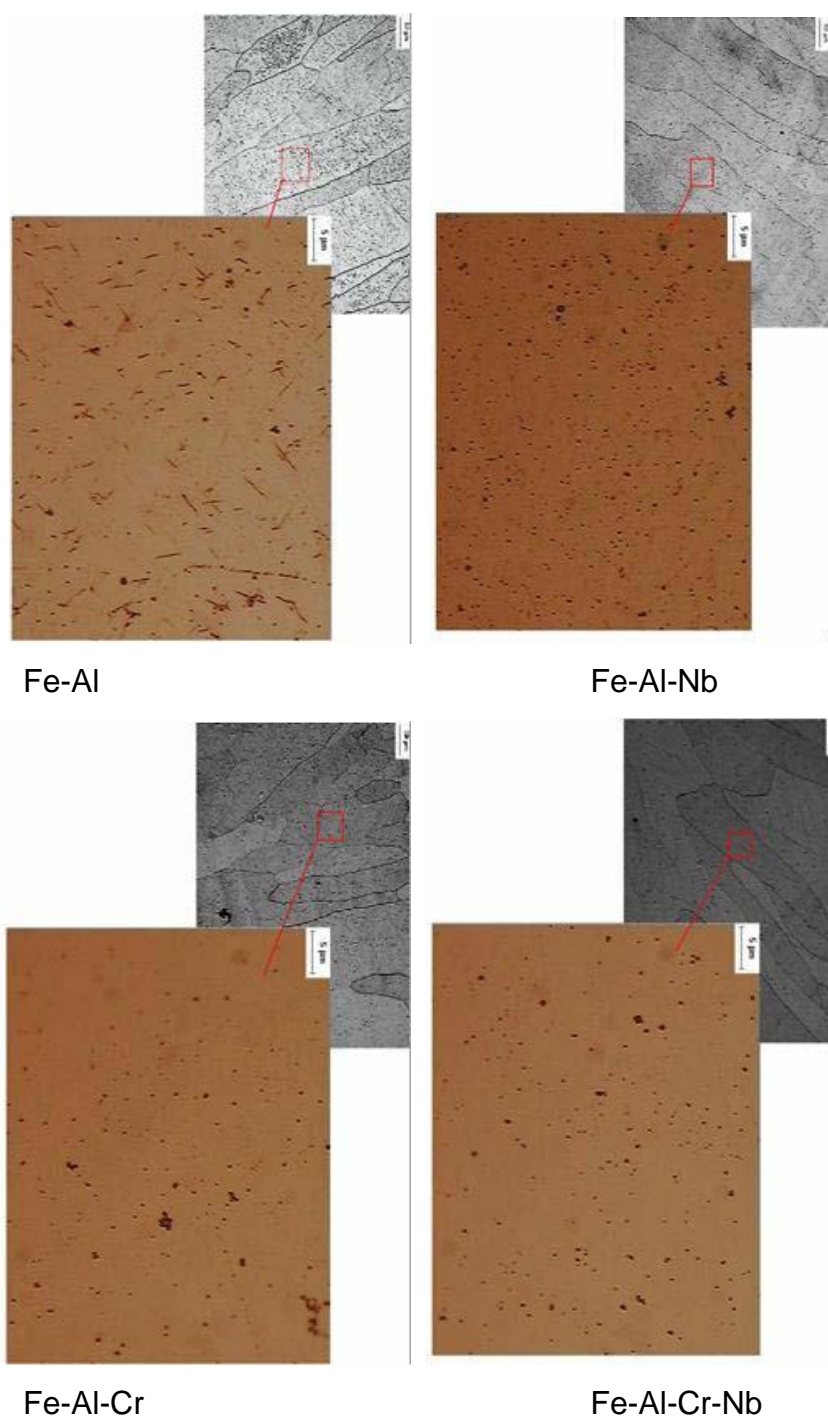


FIGURA - 4.15 MORFOLOGIA DOS PRECIPITADOS EM REVESTIMENTOS A BASE DE FE-AL COM ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM SUBSTRATO AISI 304.

Apesar da diferença de morfologia, não foi possível correlacionar as diferenças na microdureza, o que sugere que a composição química e a estruturas destes precipitados deva ser estudada com mais profundidade.

A figura 4.16 apresenta a influência dos elementos de liga na morfologia dos revestimentos obtidos em substrato AISI 304. De um modo geral, os grãos e os precipitados dos revestimentos Fe-Al aparecem mais refinados contrastando

com a estrutura dos revestimentos processados com adição isolada de Cr e de Nb respectivamente.

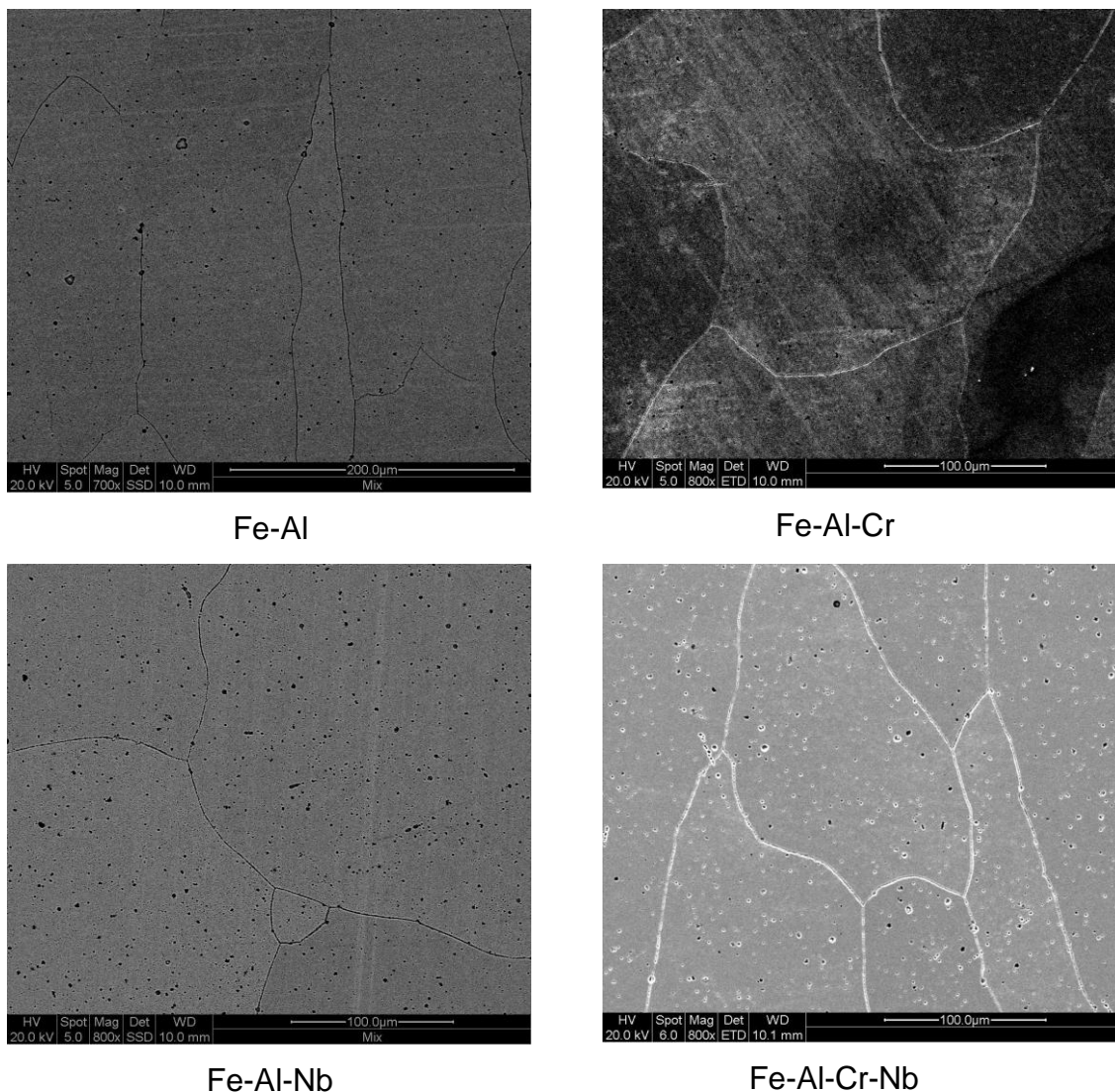


FIGURA 4.16. – INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO AISI 304.

Os resultados da análise de difração de Raios X para o revestimento obtido à partir da mistura de 15% de Al em Fe, depositado sobre substrato AISI 304 está apresentado na figura 4.17. Como observado anteriormente, a formação das fases intermetálicas é identificada, atestando a repetibilidade do método. Além disso, outras fases formadas com a participação de elementos vindos do

substrato são identificadas, o que comprova o princípio da diluição onde os elementos do substrato e do revestimento interagem.

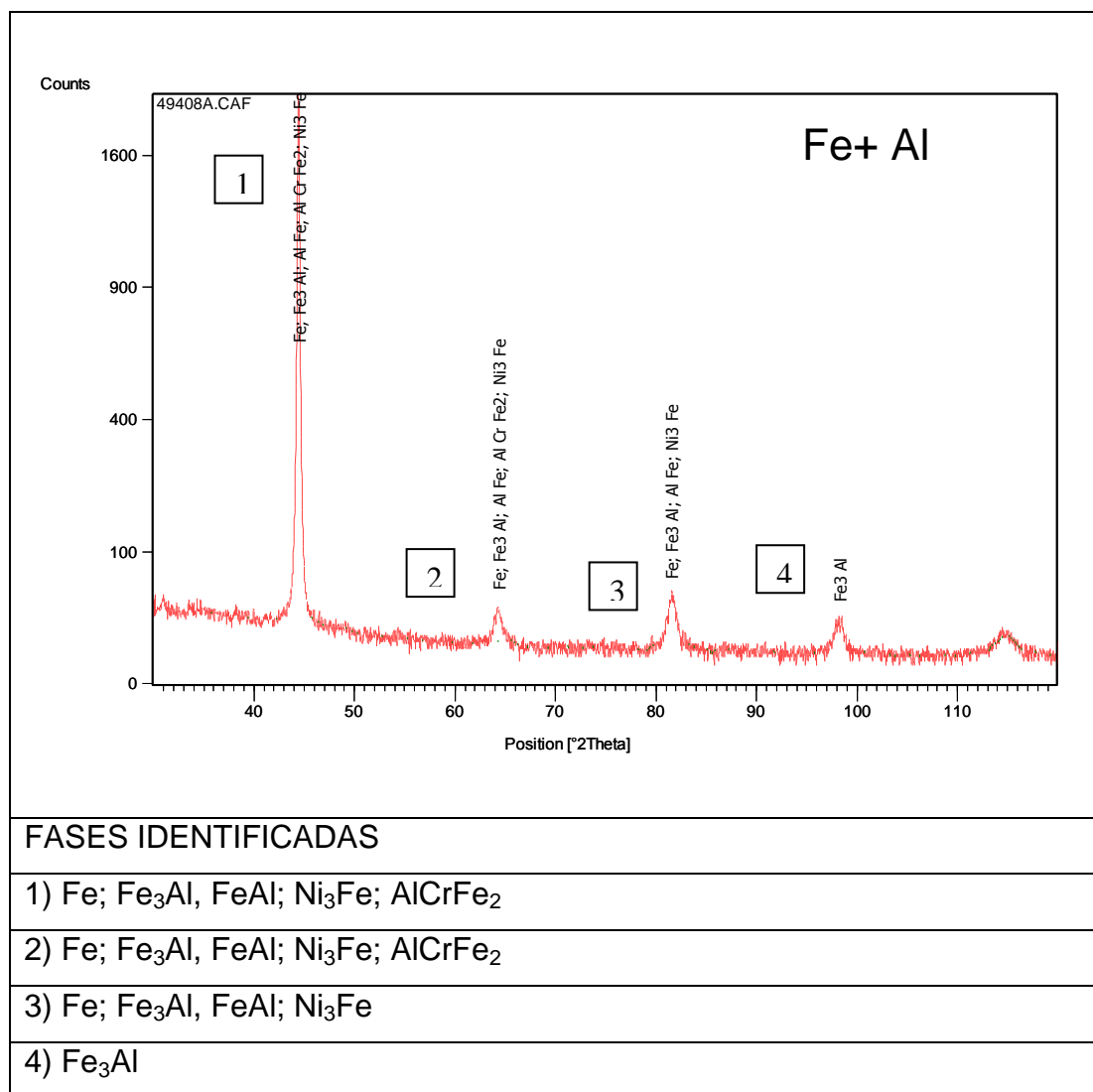


FIGURA 4.17 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE Al EM Fe EM SUBSTRATO AISI 304

Com a adição de elementos de liga à mistura de 15% de Al em Fe, foi observado que as fases intermetálicas continuam a se formar, independente do elemento adicionado, e novas fases se formam com estes elementos. A interação dos elementos do substrato também é observada. Estas fases são as responsáveis pela elevação da dureza dos revestimentos, observada na figura 4.12.

Verifica-se ainda a formação de fases complexas de Cr sempre que este foi adicionado, figura 4.18

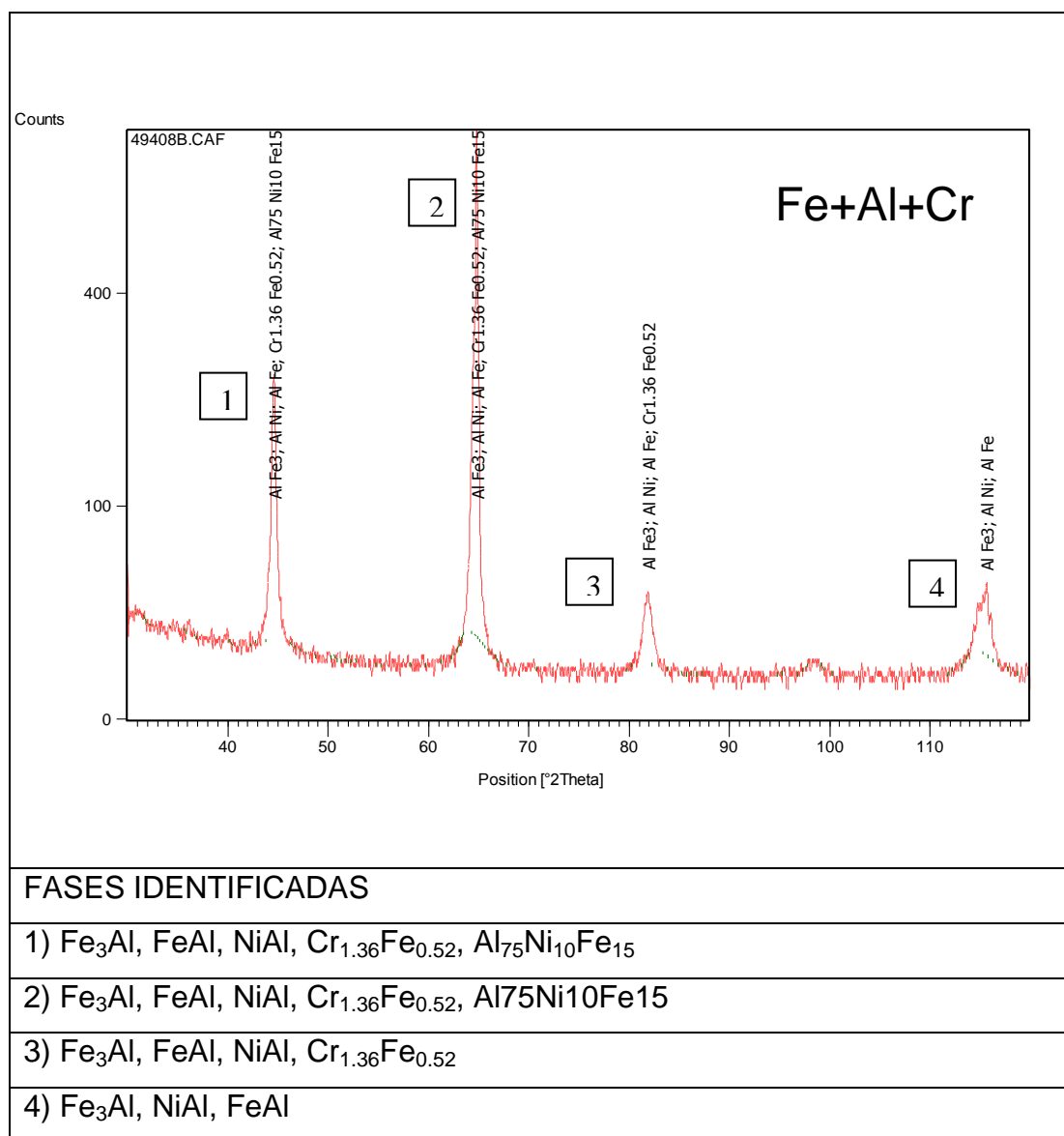


FIGURA 4.18 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE Al 10% DE Cr EM Fe EM SUBSTRATO AISI 304.

Com a adição de nióbio à mistura Fe-Al também são identificadas as fases intermetálicas e outras fases formadas com elementos do substrato.

A formação de fases intermetálicas com o Nb não foi observada na figura 4.19. Uma justificativa plausível para este fato é a pequena quantidade de nióbio adicionada, sendo muito pequena qualquer perda durante o processamento é significativa. Além de que o pó de nióbio utilizado é higroscópico, e o utilizado na

mistura era bastante fino, o que potencializa este efeito. Isto faz com que o pó fique facilmente aderido à superfície dos equipamentos utilizados em sua manipulação

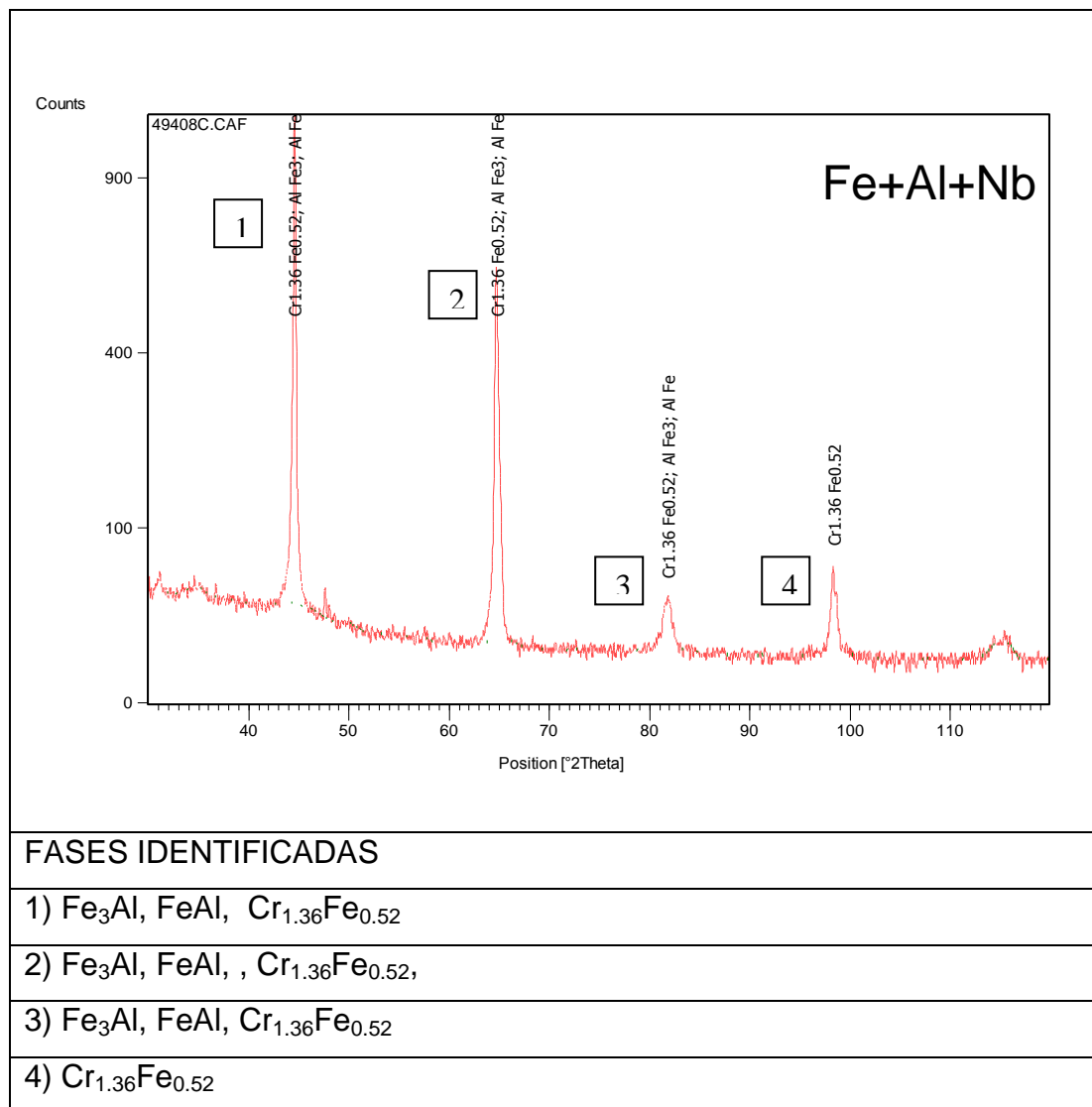


FIGURA 4.19 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL E 0,5% DE NB EM FE EM SUBSTRATO AISI 304.

Na adição conjunta de Cr e Nb, características observadas na adição isolada, como a formação de fases complexas de cromo e a não identificação de fases com nióbio se repetiu, conforme figura 4.20. Embora as fases intermetálicas FeAl e Fe_3Al sejam identificadas. Este revestimento foi o que apresentou menor diluição quando comparado aos revestimentos obtidos da mistura de Fe e Al, e com adição isolada de elementos de liga, o que sugere que a adição conjunta

destes dois elementos causa uma redução no potencial da reação exotérmica da reação de formação das fases intermetálicas.

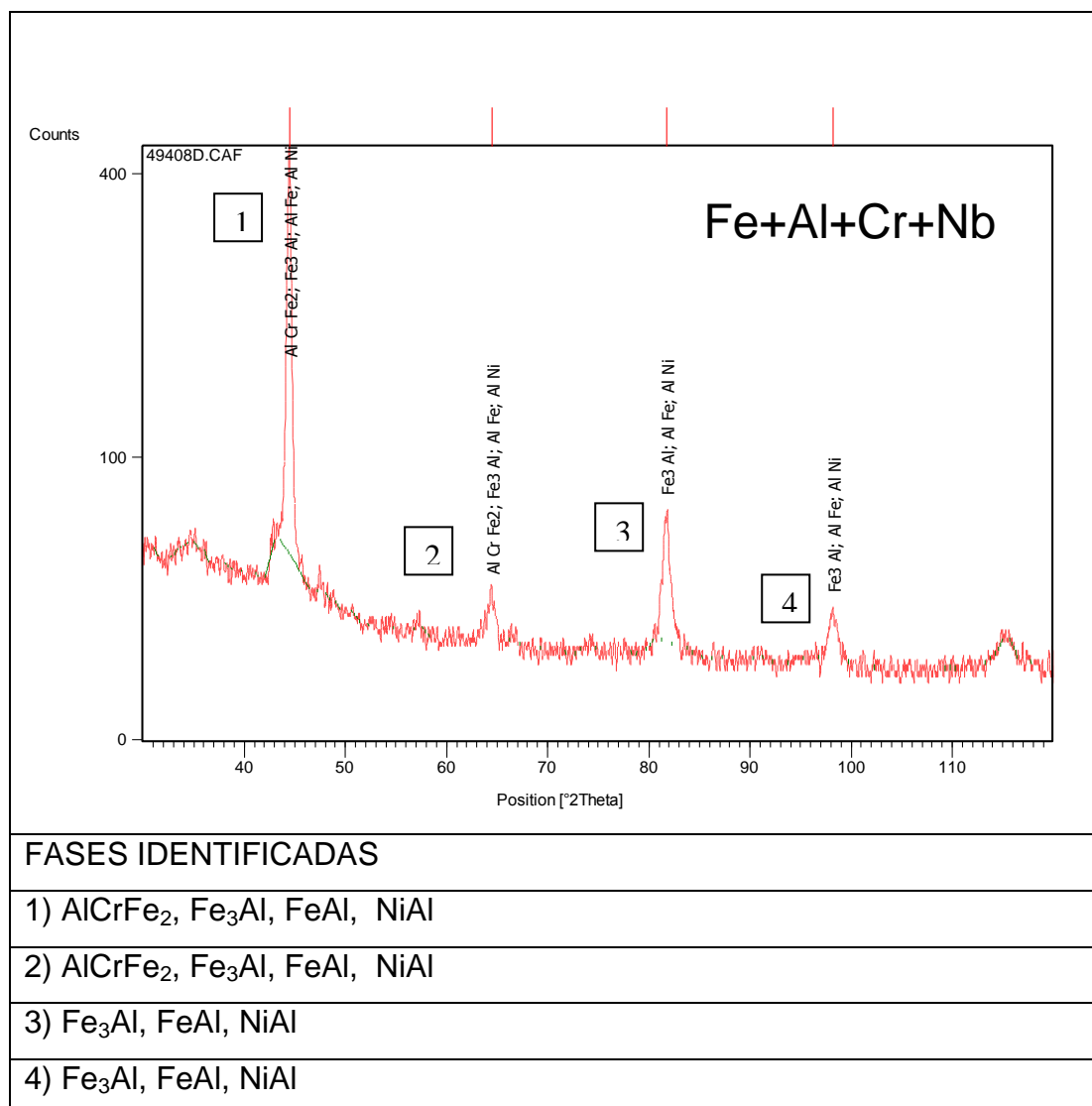


FIGURA 4.20 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL E 0,5% DE NB EM FE EM SUBSTRATO AISI 304.

4.3.3 Adição de WC-7Co

A adição de WC contendo 7% de Co à mistura de pós de Fe e de Al foi realizada com o objetivo aumentar a dureza à quente devido a solubilização do WC-7Co no revestimento e também aumentar a resistência ao desgaste através da formação de um carbeto complexo com o ferro.

Observa-se que a adição de WC-7Co à mistura dos pós elementares de Fe e Al contribuiu para um aumento no valor da diluição, em comparação a diluição medida para o revestimento sem adição do carboneto, figura 4.21.

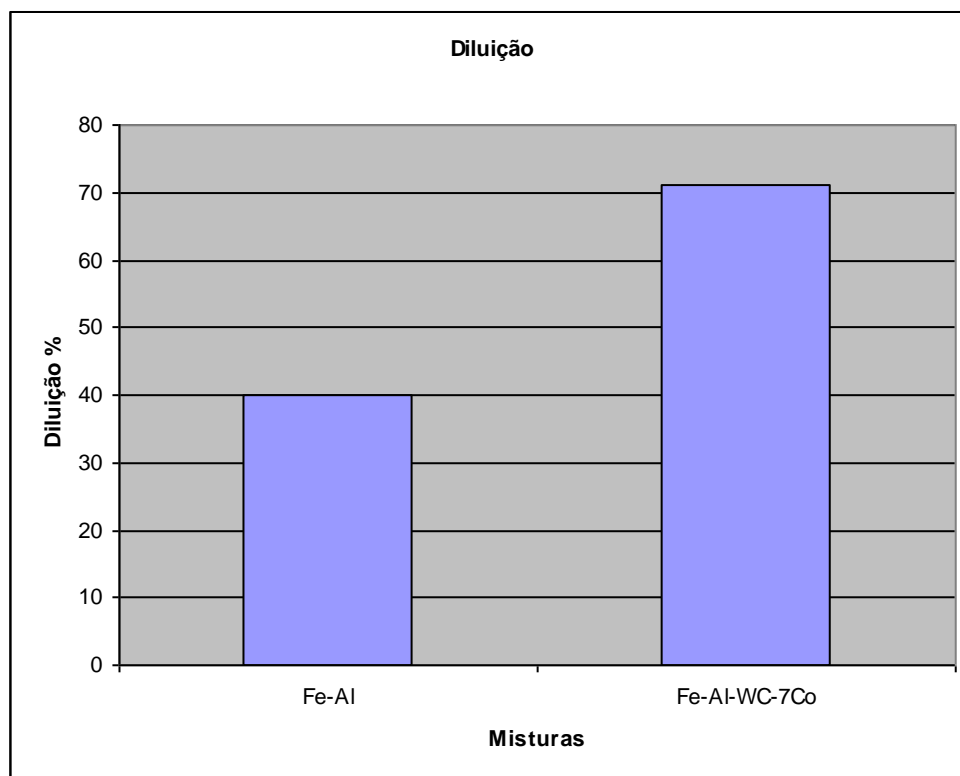


FIGURA 4.21 DILUIÇÃO DO REVESTIMENTO CONTENDO WC-7CO COMPARADO AO REVESTIMENTO FE-AL EM SUBSTRATO DE AISI 304

Este aumento de diluição decorrente da presença de carbeto já foi observada por Takeyama [TAKEYAMA, K. 2005], ao adicionar WC-7Co a ligas de Co, e foi associado à capacidade dos carbeto reterem calor durante a deposição. No entanto ao contrário do observado por Takeyama, no presente estudo a presença de carbeto WC-7Co na mistura depositada resultou em queda de dureza, figura 4.22. Este comportamento pode estar associado ao tipo de carbeto desenvolvido ou ao seu grau de solubilidade nos revestimentos.

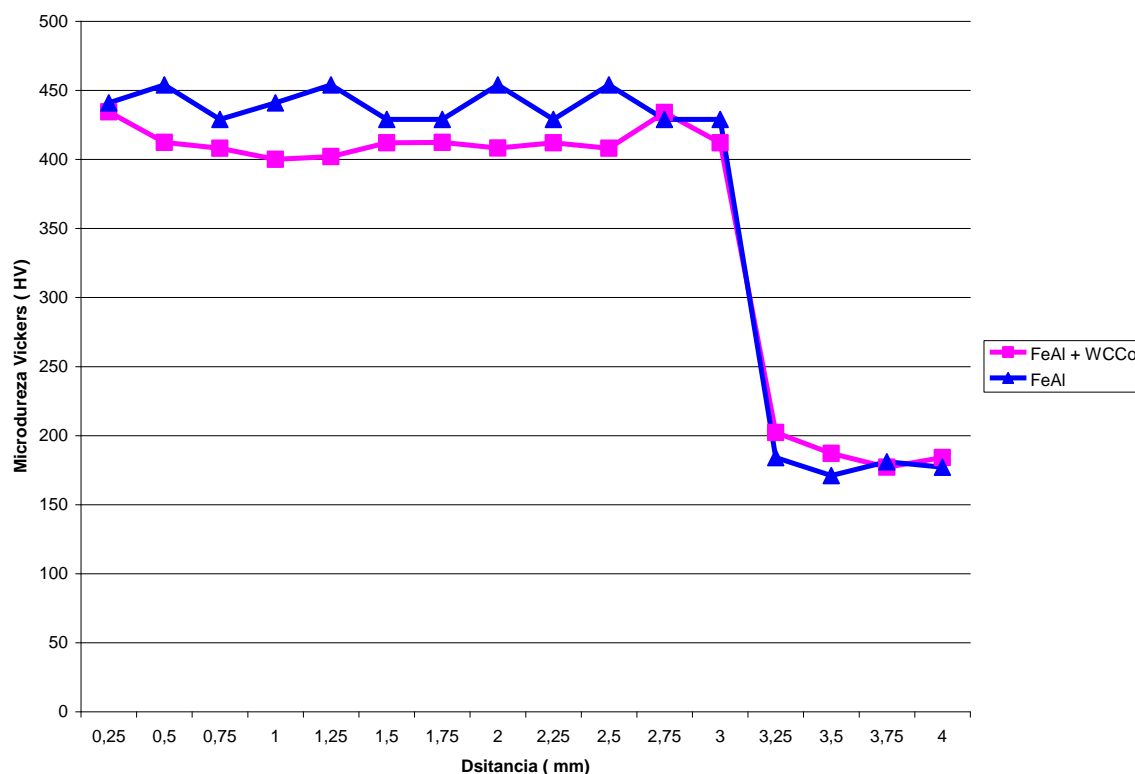
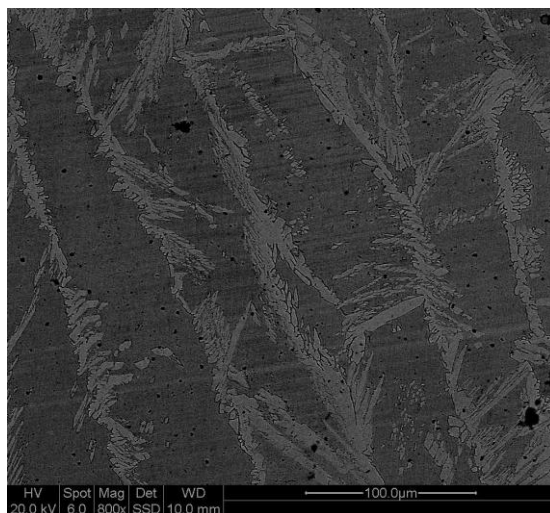


FIGURA 4.22 – MICRODUREZA DO REVESTIMENTO A BASE DE FE-AL REFORÇADO COM WC-7CO, COMPARADO AO REVESTIMENTO A BASE DE FE-AL SOMENTE EM SUBSTRATO AISI 304.

O crescimento de grãos colunares também foi observado para estes revestimentos, conforme se observa na figura 4.23, portanto, o resfriamento e a solidificação do revestimento contendo adições de elementos de liga ou carbetos em sua composição não foram afetados de maneira significativa a ponto de promover modificações microestruturais. Isto está de acordo com os valores de diluição medidos e associados ao aumento da temperatura na frente de solidificação, ou seja, a redução do super-resfriamento constitucional.



Fe-Al-WC-7Co

FIGURA 4.23 – INFLUÊNCIA DO WC-7CO NA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO AISI 304.

Observa-se que os contornos de grãos são evidenciados por outra fase, possivelmente carbeto. É identificada a presença dos precipitados no interior dos grãos, como em todos os revestimentos a base de Fe e Al estudados neste trabalho.

Na difração de Raios X, na figura 4.24, observa-se a formação das fases intermetálicas FeAl e Fe₃Al, formação de fases com elementos advindos do substrato como observado anteriormente para adição de elementos de liga à mistura depositada.

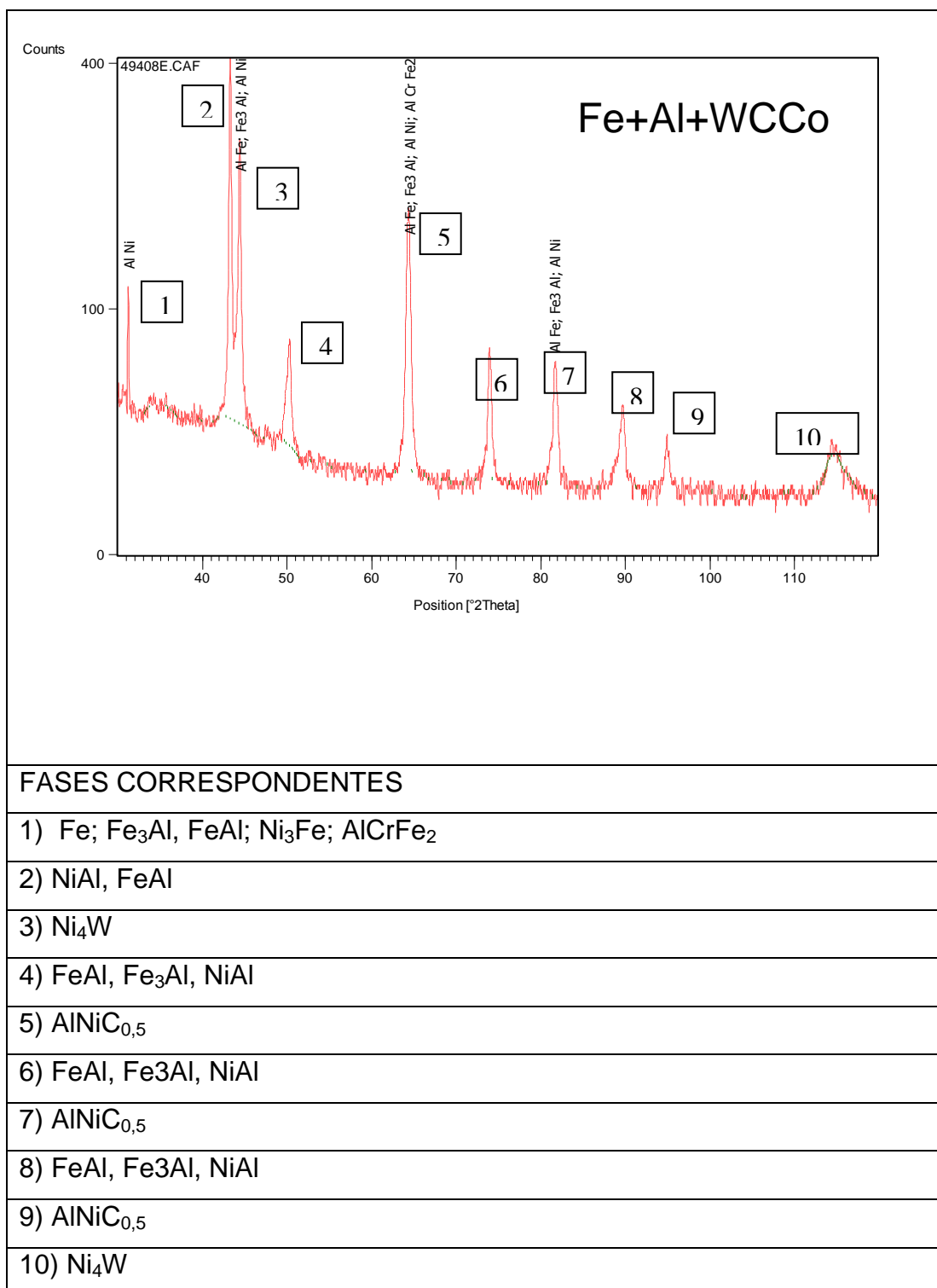


FIGURA 4.24 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DA MISTURA DE 15% DE AL E 20% DE WC-7CO EM FE –AL EM SUBSTRATO AISI 304.

Carbetos de Al e Ni são identificados, além da fase Ni₄W, o que comprova que houve a dissolução do WC-7Co na matriz.

4.4 ESTABILIDADE TÉRMICA

Uma aplicação potencial para o grupo de revestimentos a base de ligas intermetálicas de Fe-Al, é a proteção de componentes submersos no banho de galvanização por imersão à quente como os utilizados por empresas de galvanização de chapas de aço. Este processo consiste basicamente em manter ligas a base de Zn ou Al e Zn no estado líquido em um pote, e por elas através de um sistema de rolos e mancais, passar as fitas de aço as quais se deseja galvanizar. A qualidade superficial dessas fitas de aço galvanizadas é garantida pela qualidade superficial dos componentes do banho, como rolos e mancais, que trabalham submersos, conforme representação esquemática da figura 4.25.

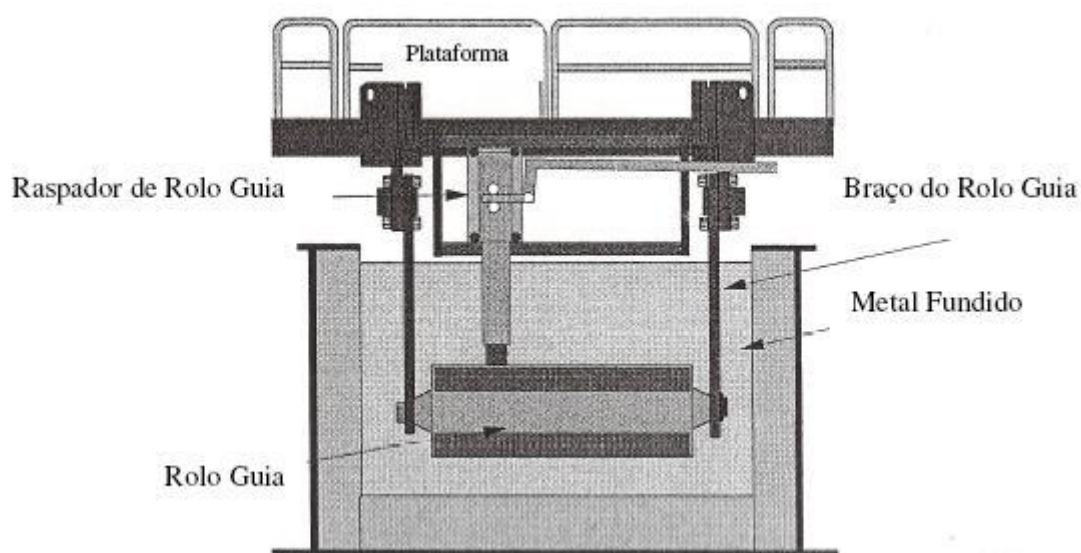


FIGURA 4.25- GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE [CITADO POR SCHEID, A. 2007]

O problema encontrado é que esses banhos são altamente prejudiciais aos componentes submersos, resultando em uma severa redução da vida útil dos mesmos, o que conseqüentemente gera uma elevação no custo de produção devido às paradas para manutenção e substituição desses componentes. Uma das variáveis que afetam o desempenho dos componentes submersos é justamente a temperatura de trabalho. Esta varia de 400° a 600°C, conforme a composição da liga do banho, o que acelera a degradação, influenciando a microestrutura e causando perdas nas propriedades como dureza entre outras.

O objetivo deste ensaio é avaliar se, isoladamente, a temperatura de trabalho citada influencia os revestimentos obtidos, ou seja, se os revestimentos

são estáveis em termos de microestrutura e dureza nas temperaturas de 400°C e de 600°C.

4.4.1 Características dos revestimentos.

Os resultados obtidos após o teste de estabilidade térmica mostraram pouca variação para todas as amostras no que se remete ao valor médio de micro dureza encontrado, embora as microestruturas mostrem alterações. A variação do valor médio microdureza em função das condições de teste para os revestimentos processados com as misturas de pós de Fe- Al apresentado na figura 4.26.

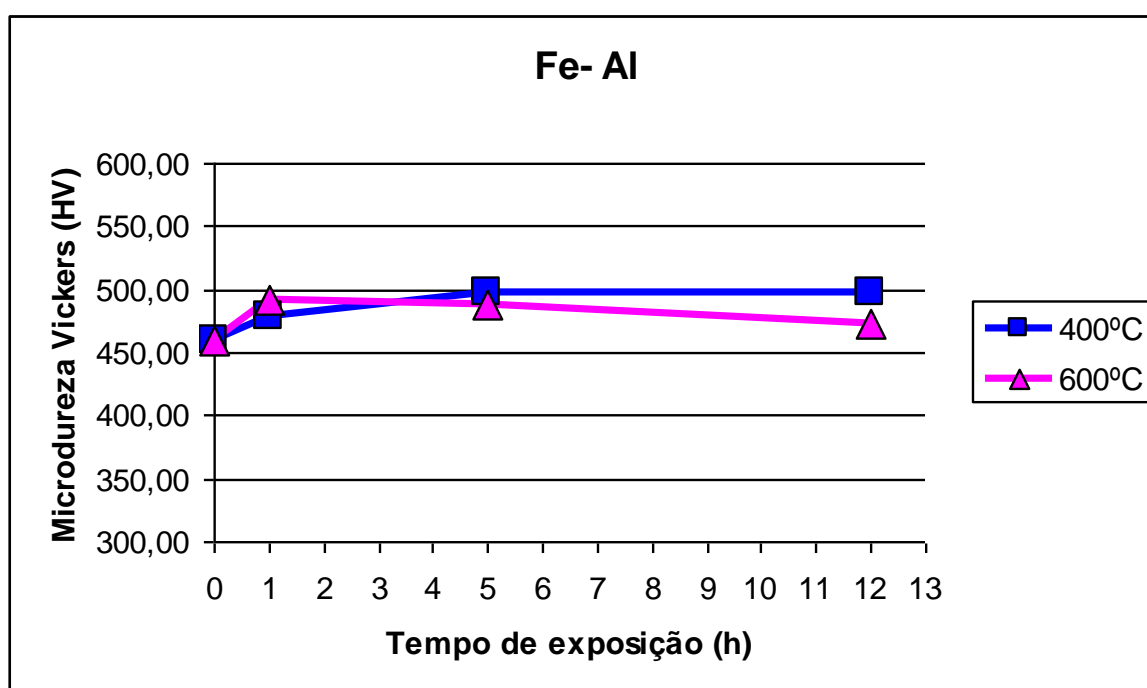
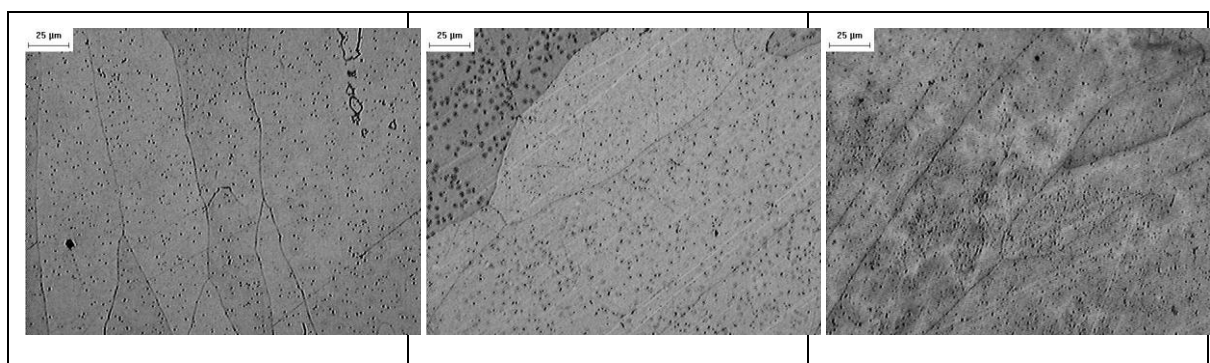


FIGURA 4.26 – ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL EM SUBSTRATO AISI 304 A 400°C E A 600°C



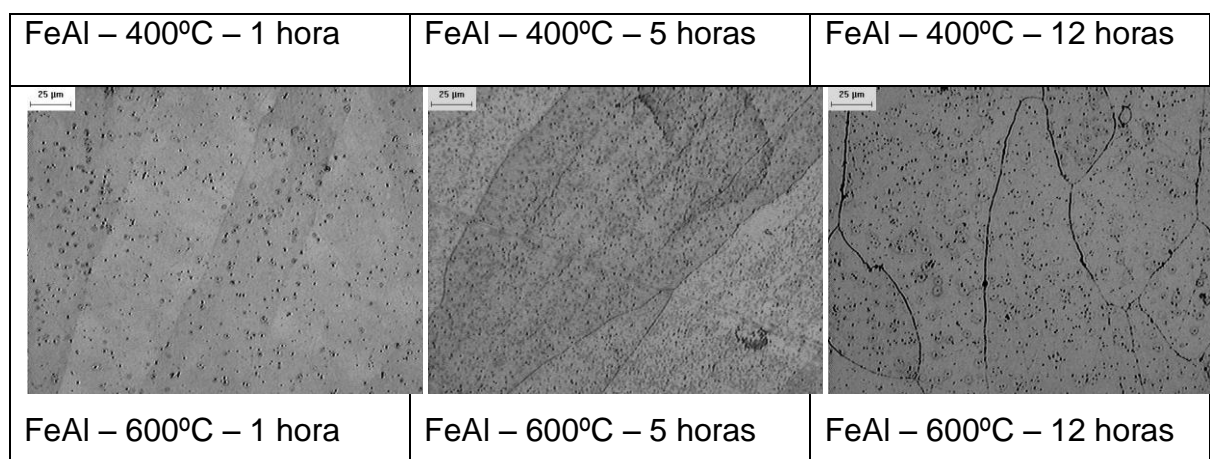


FIGURA 4.27 – MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FEAL EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C

Apesar da pouca variação na dureza medida, observa-se uma pequena diferença no comportamento em função da temperatura de teste. A 400°C ocorre um aumento de dureza até o intervalo de tempo de 5h que se mantém constante, enquanto que a 600°C o aumento de dureza foi medido ao fim de 1 h de exposição, seguido de queda na dureza. Este comportamento torna-se mais relevante ao se analisar as microestruturas do revestimento na figura 4.27. Verifica-se que as variações na dureza são acompanhadas por alterações na densidade dos precipitados, com as máximas de dureza correspondendo a uma maior densidade de precipitados, o que sugere que a queda de HV é consequência do coalescimento dos precipitados e de sua dissolução.

Todos os revestimentos que não foram expostos à temperatura, apresentaram estrutura de grãos colunares com precipitados no seu interior. Essas observações se mantiveram para todas os revestimentos após a exposição em todos os intervalos de tempo e nas diferentes temperaturas, o que é um indício de estabilidade, embora diferença na morfologia dos precipitados sejam evidentes.

Nota-se pelo gráfico da figura 3.26 que o revestimento exposto por 12 h à 600°C apresenta uma leve queda a microdureza em relação àquela exposta a 5h, diferente do que ocorre para as amostras expostas a 400°C onde a microdureza se eleva com o passar do tempo. Isto é associado ao fato de que o Fe₃Al sofre uma transformação em sua estrutura cristalina de DO₃ para B2 em T acima de 560°C [ASM Structural intermetallics, 2001]

A temperatura exerce influencia sobre a matriz, podendo-se correlacionar a este fato a redistribuição de precipitados ou mesmo do alumínio que em outras análises mostram uma predisposição em se concentrarem nos contornos de grão.

O efeito da temperatura sobre os revestimento de Fe-Al + Cr pode ser observado nas medidas de microdureza e microestrutura na figura 4.28 e 4.29 respectivamente.

Comportamento similar ao observado e medido nos revestimentos de Fe-Al pode ser observado, sendo que a presença de cromo provoca uma acentuação no efeito observado para as diferenças decorrentes da temperatura de teste, com aumento de dureza mais significativo medido após 1h de exposição a 600°C.

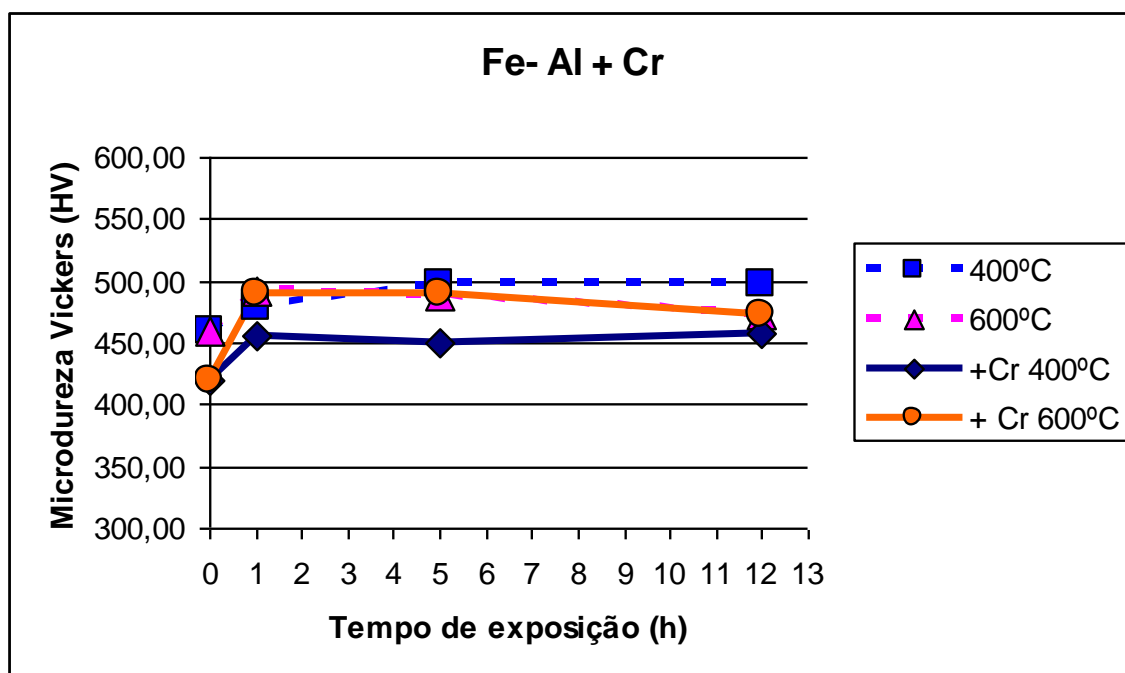
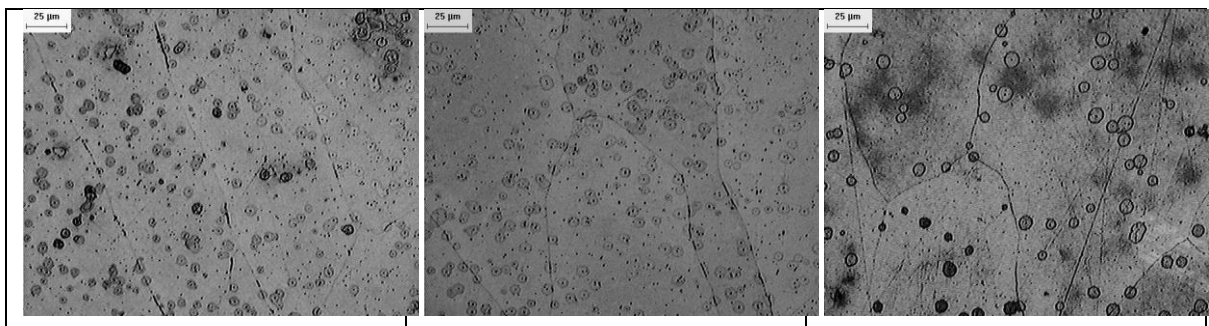


FIGURA 4.28– ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL-CR EM SUBSTRATO AISI 304 A 400°C E A 600°C



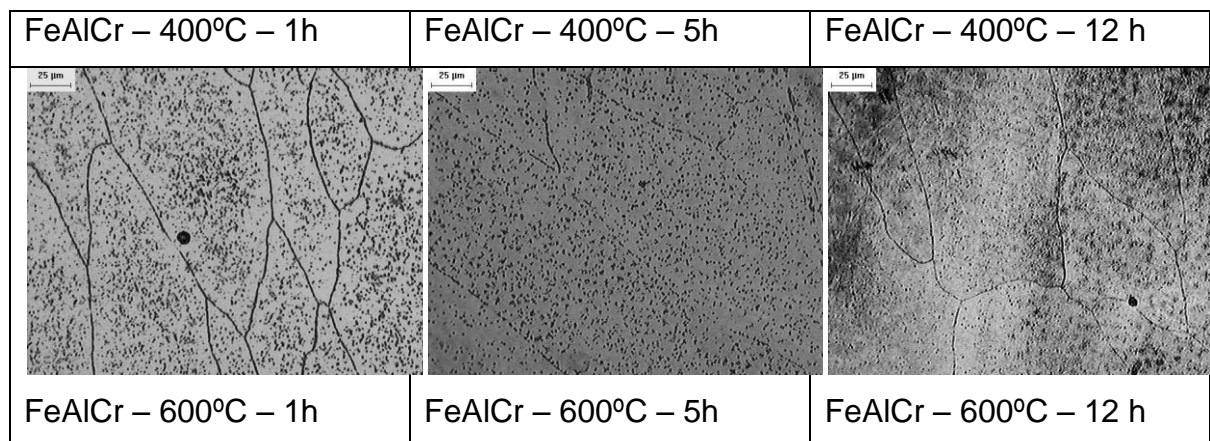


FIGURA 4.29 – MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FE-A-CR EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C

A análise da microestrutura mostra uma maior densidade de precipitados para as temperaturas de teste mais elevadas o que pode ser associado com a maior valor de dureza medido.

A variação da microdureza com o tempo e temperatura de teste medida nos revestimentos Fe-Al + Nb está apresentada na figura 4.30.

A análise das alterações na microestrutura após exposição as temperaturas de teste estão apresentadas na figura 4.31

Para a temperatura de 400°C os revestimentos passam por uma queda na dureza após 5h de exposição, seguido de um aumento de dureza após 12 h de exposição, sendo estes eventos acompanhados pelo aparecimento de precipitados grosseiros após as 5 h de exposição a 400°C e forte precipitação nos contornos dos grãos após 12h de exposição a esta mesma temperatura.

A exposição a 600°C provoca para o maior tempo de teste, 12 h, queda na dureza, o que pode ser associada à dissolução ou coalescimentos dos precipitados no interior dos grãos.

Para as amostras de revestimentos a base de FeAlNb, testados a 600°C, observa-se em torno dos precipitados uma região circular diferenciada, o que sugere que o precipitado está “empobrecendo” a matriz, retirando elementos de liga.

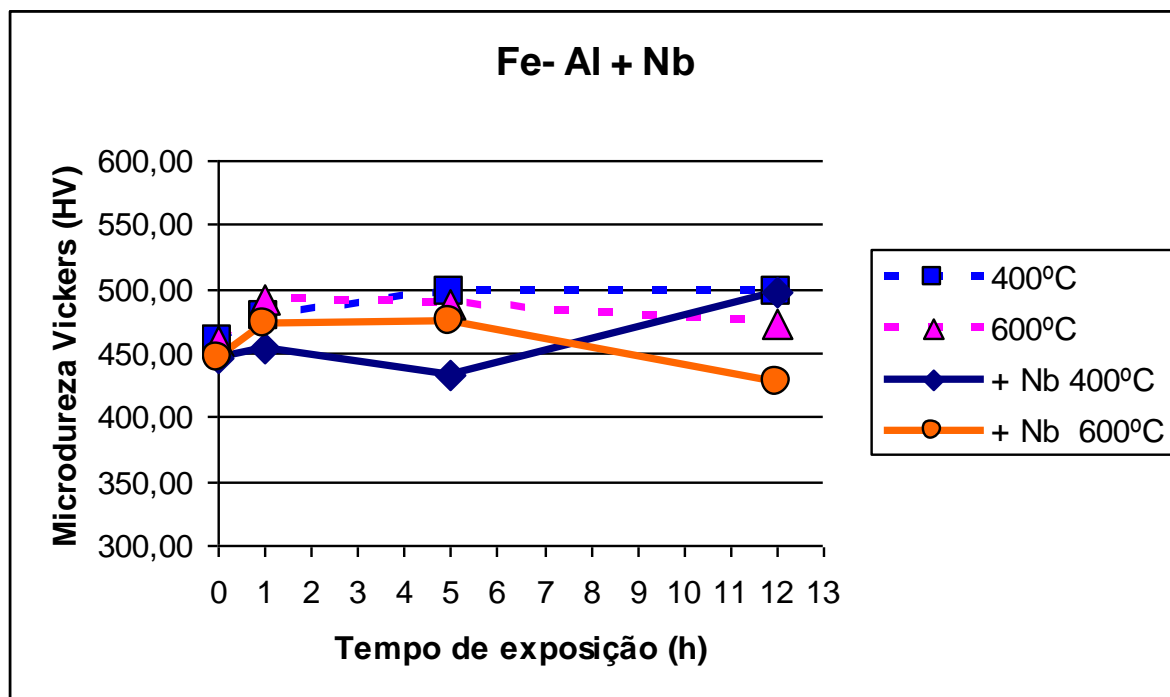
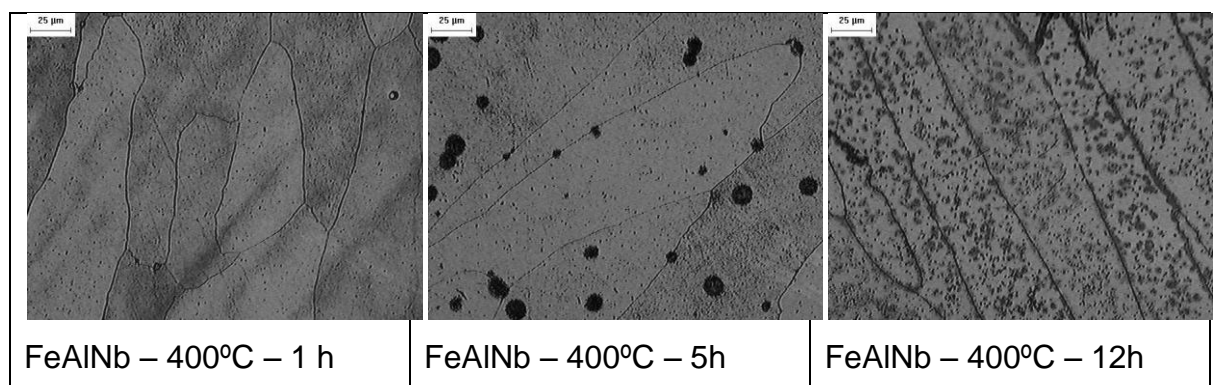


FIGURA 4.30 ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL-NB EM SUBSTRATO AISI 304 A 400°C E A 600°C



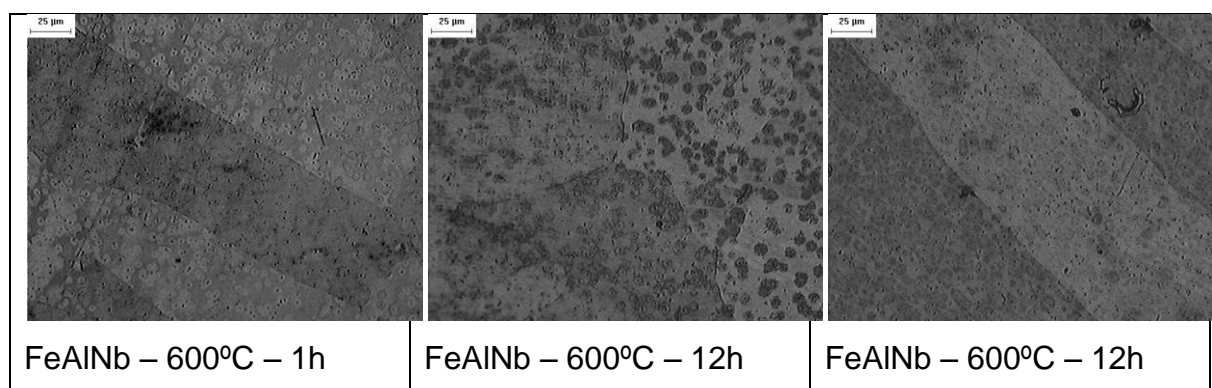


FIGURA 4.31– MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FEALNB EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C

O teste de estabilidade dos revestimentos processados com Fe-Al + WC7Co mostra que a 600°C depois de um ligeiro aumento na dureza, figura 4.32, esta se mantém estável até 12 h de exposição, apesar de as alterações na morfologia das fases.

A exposição a 400°C resulta na precipitação e coalescimento de fase no interior e no contorno dos grãos, respectivamente.

Variações na dureza podem ainda ser associadas a alterações nos carbeto, figura 4.33.

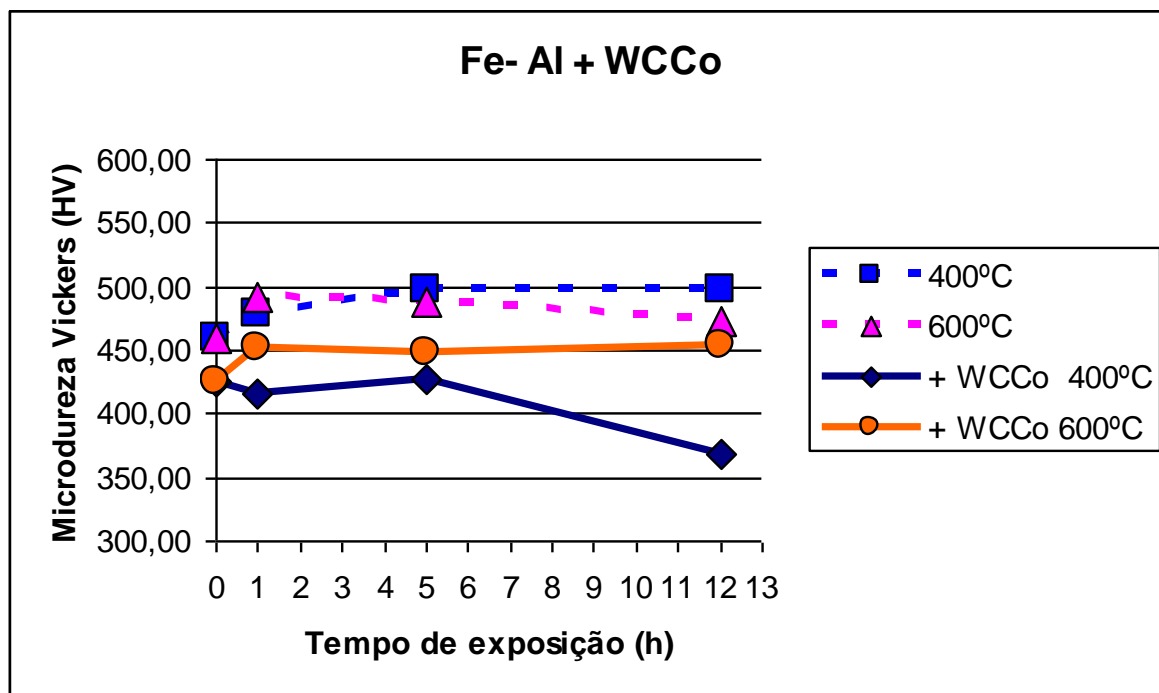


FIGURA 4.32- ESTABILIDADE TÉRMICA DO FE-AL-WCCO EM SUBSTRATO AISI 304

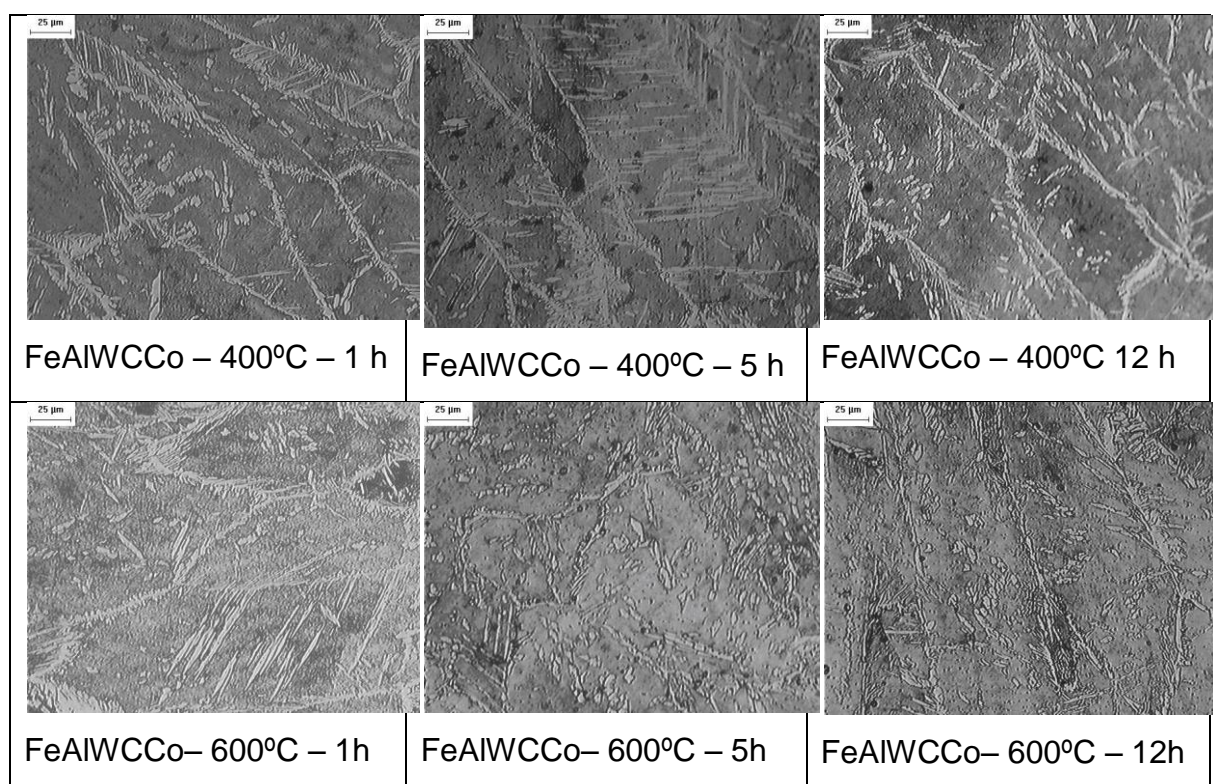


FIGURA 4.33 - MICROGRAFIAS DE REVESTIMENTOS FE-AL-WCCO EM SUBSTRATO AISI 304 EXPOSTOS A 400°C E A 600°C

5 CONCLUSÃO

Para as condições testadas neste trabalho pode-se concluir:

- a) Aluminetos de Fe , FeAl e Fe₃Al, se formam in situ na deposição de misturas à base de Fe-Al por PTA, como se confirma por análises de difração de Raios X para todos os revestimentos contendo em sua composição da mistura com 15% wt de alumínio.
- b) A composição química do substrato não altera a estrutura colunar se solidificação nem compromete o desenvolvimento dos intermetálicos FeAl e Fe₃Al, mas altera a dureza dos revestimentos em função da difusão dos elementos do substrato.
- c) Elementos de liga adicionados na forma de pós de cromo e de pós de nióbio , isoladamente ou em conjunto provocam a formação de precipitados globulares no interior das células, e o desenvolvimento de fases intermetálicas, FeAl e Fe₃Al, contendo Cr a presença de Nb resulta na formação da fase com o ferro .
- d) A adição de WCCo à mistura de pós de Fe e de Al resultou na sua dissolução e formação de revestimentos de menor dureza em relação aos obtidos com a mistura de pós de Fe -Al , com formação de fases nos contornos das células
- e) Revestimentos processados com misturas de pós de Fe e de Al apresentaram melhor estabilidade do que aqueles com adição de elementos de liga e carbetos de tungstênio ao cobalto, quando expostos a temperatura de 400 e de 600°C . A adição de elementos de liga ou carbetos a mistura de pós depositadas comprometeu esta estabilidade com a precipitação e coalescimento de fases, fenômeno mais intenso para as temperaturas mais elevadas.

6 TRABALHOS FUTUROS

Uma varredura para composições mais ricas em Al nos dará uma idéia do limite de composição que pode ser processada, uma vez que se sabe que quanto mais alumínio é adicionado na liga, maior a probabilidade de haverem trincas .

Realizar teste de imersão no banho de Galvalume® para avaliar a resistência dos revestimentos ao ambiente de trabalho com o efeito sinérgico do meio agressivo com a variação de temperatura.

Avaliar o desempenho dos revestimentos testados na estabilidade térmica através de teste de risco e de microscopia eletrônica de varredura, EDS e difração de Raios X para justificar mais detalhadamente seu comportamento após exposição em temperaturas de 400°C e 600°C.

Realizar análise complementar de DSC, DTA e XPS a fim de determinar com maior precisão como e quando as fases intermediárias se formam e qual a influência da temperatura nestas transformações.

REFERÊNCIAS

- ABHIK, N.C. et al. **Influence of heat of formation on B2/L12 intermetallic compounds on the milling energy for their formation during mechanic Alloying** . Journal of Alloys and Compounds . 2007
- ADEVA, P. **Materiales Alternativos de las Superalaciones: Compuestos Intermetálicos**. Acta Científica y Tecnológica. Revista de la Asociacion Española de Científicos, n.º 1.1999.
- ALMEIDA, V.A.B. **Obtenção in-situ de intermetálicos Ni/Al**. 2003. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.
- ASM Handbook, **Structural Intermetallics**. Vol. 6. 1994.
- BAKER, I. et al. **The effect of temperature and Fe: Al ratio on the flow and fracture of FeAl** . Acta Metallica Matter. Vol. 43, nº4, p.1723-1730. 1995.
- BANOVIC, S.W. et al. **The role of Aluminium on the welding and sulfidation behavior of iron-Aluminium cladding**. Welding Research Supplement, p 23-30, 1999.
- BENAMATI, H. **Effects of Heat Treatment and Cooling rate on Microstructural and Mechanical Characteristics of Aluminide Coatings on MANET Steel** . Journal of Nuclear Materials. Vol. 230, p. 214-218. 1996.
- CAPRA, A.R. **Desenvolvimento de Intermetálicos Fe-Al através de Aspersão Térmica e Tratamento Posterior** .2005. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.
- CULLITY, B.D. **Elements of X Ray Diffraction**. Addison Wesley Publising Company. USA. 1959.
- D'OLIVEIRA, A. S. C. M. ; PAREDES, R. S. C. ; SILVÉRIO, R. B. **Iron Aluminide Development Using Plasma Transferred Arc Coating Process** . International conference on mechanical engineering. São Paulo-SP. 2003.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M. **Fundição e Processos de Conformação**, Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR. 2000.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M. **Revestimentos soldados/ Revestimentos Duros** p. 10-18. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2001.

DAVIS, J.R. **Hardfacing Weld cladding and dissimilar metal joining**. ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering Vol. 6 10th Edition ASM Park Ohio, p. 69-828. 1993.

FISHER, K. **Fundamentals of Solidification** , Trans Tech Publications, 1986.

GILGIEN, P. ; ZRYD, A. ; KURZ, W. **Microestructure selection maps for Al-Fe alloys**. Acta Metallica Mater. Vol. 43, nº9, p. 3477-3487, 1995.

GLASBRENNER, H. **Comparison of Microestructure an Formation of Intermetallic Phases on F82H-mod. And MANET II** . Journal of Nuclear Materials. V 258-263, p. 1173-1177. 1998.

GOODWIN, F.E. **International Lead Zinc Research Organization Inc** , InterZAC conference, Seoul, Korea. 2002.

GRAF, K. **Estabilidade à alta temperature de revestimentos de Hastelloy C depositados por PTA**. 2004. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

STRUCTURE. OHBA's Laboratory, Keiko, Japan, disponível em http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure. HTML acesso em 10-06-2008.

HUANG , Y.D. ; YANG, W.Y. ; SUN Z.Q. **Effect of the alloying chromium on the room temperature ductility of Fe₃Al intermetallics**” . Intermetallics 9, p.119-124, 2001.

JIMENEZ, J.A. ; FRONTMEYER, G. **Creep behavior of intermetallic Fe-Al and Fe-Al-Cr alloys** . Materials Science and Engineering A220 93-9. 1996.

KAHN, H. **Difração de Raios X** p 1-2. PMI 2201 – Técnica de Caracterização de Materiais. Universidade de São Paulo. 2006.

KOU, S. **Welding Metallurgy** . John Wiley & Sons. 1987.

LISON, R. **Wege zum Stoffchluss über Shweiss und Lötprozesse**. DVS-Verlag GmbH. 1998.

LIU, C.T. ; et al. **Ordered intermetallic alloys: an assessment**. Intermetallics 5, p. 579-596, 1997.

MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de Varredura e Micro análise**. p 3-9. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 2003.

MORRIS, D.G. ; et al. **Strengthening at high temperatures by precipitates in Fe-Al-Nb alloys**. Science Direct. Intermetallics 14, p. 1204-1207. 2006.

MORRIS, D.G.; MUÑOZ-MORRIS, M.A. ; REQUEJO, L.M. **A study of precipitation in DO3 ordered Fe-Al-Nb alloy** .Intermetallics 13, p. 862-871. 2005.

MOSBAH, A.Y. ; WEXLER, A. ; CALKA, A. **Abrasive wear of WC – FeAl composites** . Science Direct Wear 258, p.1337-1341. 2005.

Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation. National Academy Press, Washington, D.C., p.7-51. 1997.

PALM, M. **Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of FeAl based alloys** . Intermetallics 13, p. 1286-1295. 2005.

PORTER, D.A. **Phase Transformations in Metals and Alloys** Van Nostrand Reinhold Co. Ltd. 1981.

REINALDO, P.R **Influência dos parâmetros de processamento por PTA e do substrato na resistência ao desgaste de um revestimento a base de Ni**.2008. Projeto de Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

RISANTI, D.D ; SAUTHOFF, G. **Strengthening of iron aluminide alloys by atomic ordering and Laves phase precipitation for hight temperature applications**. Intermetallics 13, p.1313-1321 . 2005.

SCHEID, A. **Estudo dos mecanismos de degradação para o desenvolvimento de ligas para componentes de pote de galvanização**. 2007. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

SUCHENTRUNK, R. ; et al. **Industrial Applications for Plasma Processes – Examples and Trends** .Surface and Coatings Technology 97, p. 1-9 .1997.

TAKANO, E.H. ; DE QUEIROZ, D. ; D'OLIVEIRA , A.S.C.M. **Avaliação dos parâmetros de processamento por PTA nas superfícies processadas** . Soldagem e Inspeção. Vol. 13 ,nº3 ,p. 210-218.São Paulo - SP. 2008.

TAKEYAMA, R.R.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. **Modificação de Ligas de Cobalto pela Adição de Carbonetos de Tungstênio**. 61º Congresso Anual da ABM, p. 3480-3489, Rio de Janeiro - RJ. 2006.

TOTEMEIER, T.C.; WRIGHT N.; SWANKW.D., **FeAl and Mo-Si-B Intermetallics coatings prepared by thermal spraying**. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory. Intermetallics, vol. 12, issue 12, p. 1335-1344. 2004.

WAINER, E.; BRANDI S.D.; DE MELLO F.D.H. **Soldagem – Processos e Metalurgia**. Ed. Edgard Blücher. P 371-386, São Paulo - SP.1995.

WU, W. ; WU, L. **The Wear Behavior Between Hardfacing Materials** Metallurgical and Materials Transactions. Vol. 27A,p. 3648. 1996.

YAEDU, A.E. **Influência do Substrato na Deposição de Stellite 1 com Plasma de Arco Transferido**.2003. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

XIAO, H. ; BAKER, I. **The relationship between point defects and mechanical properties in FeAl at room temperature** .Acta Metallica Matter, Vol. 43, nº 1,p. 391-396, 1996.

ZHANG, K. ; BATTISTON, L. **Friction and wear characterization of some cobalt and iron based superalloys in zinc alloy baths** . Wear, 252, p. 332-344, 2002.

ZHAO, W. ; LIU, L. **Structural characterization of Ni-based superalloy manufactured by plasma transferred arc-assisted deposition.** The State Key Lab of Plastic Forming Simulation and Die and Mold Technology. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan China, 2006.

BIBLIOGRAFIA

AHMADIAN, M. ; et al. **Abrasiver wear for WC-FeAl-B and WC-Ni3Al-B composites** . Refractory Metals & Hard Materials 23, p. 155-159, 2005.

BAZZI, G.D., D'OLIVEIRA, A.S.C.M. **Efeito da adição de Cr e Nb no desenvolvimento de intermetálicos de Fe-Al in situ**. 17º CBECiMat, Foz do Iguaçu - PR. 2006.

DAVIS, J.R. **Surface Engineering for corrosion and wear resistance**, ASM International, Materials Park. Ohio 2001.

DAVIS, J.R. **Alloying: Understanding the Basics**. ASM International, Materials Park. Ohio. 2005.

DEEVI, S. C. ; SIKKAT, V.K.; LUI, C.T. **Processing, properties and applications of nickel and iron aluminides**. Progress in Materials Science Vol. 42, p. 117-192. 1997.

DEUIS, R.L. ;YELLUP, J.M. ; SUBRAMANIAN, C.an: **Al-Matrix composite Coatings by PTA Surfacing**. Composites Science and Technology 58, p. 299-309.1998.

FEDOTOVA, J.; et al. **Effects of lamellar microstructure on oxidations kinetics of Fe3Al sintered by not isostatic pressing**. Corrosion Science 50, p. 1693-1700. 2008.

FOLTRAN, B. **Comparação de Revestimentos de Superligas à Base de Cobalto (Co-Cr-W-C) Depositados por eletrodo Revestido, Plasma por Arco transferido e Laser**. 2000. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

GONZALES-ORMEÑO, P.G.; PETRILLI, H.M. ; SCHÖN, C. G. **Ab-initio calculations of the formation energies of BCC-based superlattices in the Fe-Al system** . Calphad, Vol. 26, nº 4, p. 573-582. 2002.

HAASEN, P ; **Physical Metallurgy**, Cambridge University Press, p. 171-239,1996.

HALLEN, H, ; LUGSCHEIDER, E. ; MEKIDECHE, **Plasma Transferred Arc surfacing with High Deposition Rates**. Fourth National Thermal Spray

conference, Pittsburg, PA, USA, p. 537-539. 1991.

JIMENEZ, A.J. ; FROMMEYER, G. **Creep Behavior of Intermetallic Fe-Al and Fe-Al-Cr Alloys**. Max Plank Institut Für , Düsseldorf, Germany.1996.

LUGSCHEIDER, E. ; OBERLANDER, B.C. , **Surface Modification Technologies** , Ed: TS Sudarshan e J.F. Braza, p. 38.1992.

LUGSCHEIDER, E., ; MORKRAMER, A. ; MEKIDECHE, A.A. **Advances in PTA Surfacing**. Proceedings of the fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburg, PA, USA, p. 529-535.1991.

PAREDES, R.S.C. **Soldagem I**, Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos, Universidade Federal do Paraná. 1999.

REGINA, J.R. ; DUPONT, J.N.; MARDER, A.R. **Gaseous corrosions resistance of Fe-Al based alloys containing Cr Additions Part I : kinetic results**. Materials Science & Engineering A, 404, p. 71-78. 2005.

SCHENEIDER, A.; FALAT, L. ; SAUTHOFF, G. ; FRONTMEYER, G. **Microstrutures and mechanical properties of Fe₃Al based Fe-Al-C alloys** Intermetallics 13, p.132-1331. 2005.

SILVÉRIO, R.B. ; D'OLIVEIRA, A.S.C.M **Revestimento de ligas de Co por PTA com Alimentação de Pó e Arame**, II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia - MG. 2003.

SOLOMON, H.D.; General Eletric Company, **Fundamentals of Weld Solidification**. ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol. 6, 10th Edition , ASM Materials Park, Ohio, p. 45-54.1993.

SONG, J.H. ; KIM, H.J. **Sliding wear performance of cobalt based alloys in molten Al-Added zinc bath**, WEAR 210,p. 291-298, 1997.

SUNDAR, R.S.; BALIGIDAD, R.G.; PRASAD, Y.V.R.K.; SASTRY, D.H. **Processing of iron aluminides** Materials Science & Engineering, A 258, p. 219-228. 1998.

VAN VLACK , L.H. ; **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais** , 4^o

Edição, Editora Campus, p. 216-222.1984.

Accelerated Aging of Materials and Structures: The Effects of Long Term Elevated- temperature Exposure p.27-44,1996, disponível em www.nap.edu/openbook/html/29html, acesso em 21/07/2007.

XIBAO, W. ; HUA, L. **Metal powder thermal behavior during the plasma transferred arc surfacing process**. Surface and Coatings Technology 106, p. 156-161,1998.

ZEEMANN, A., EMYGDIO, P.R.O.; **Básico de soldagem** . Tecmetal, 2001.